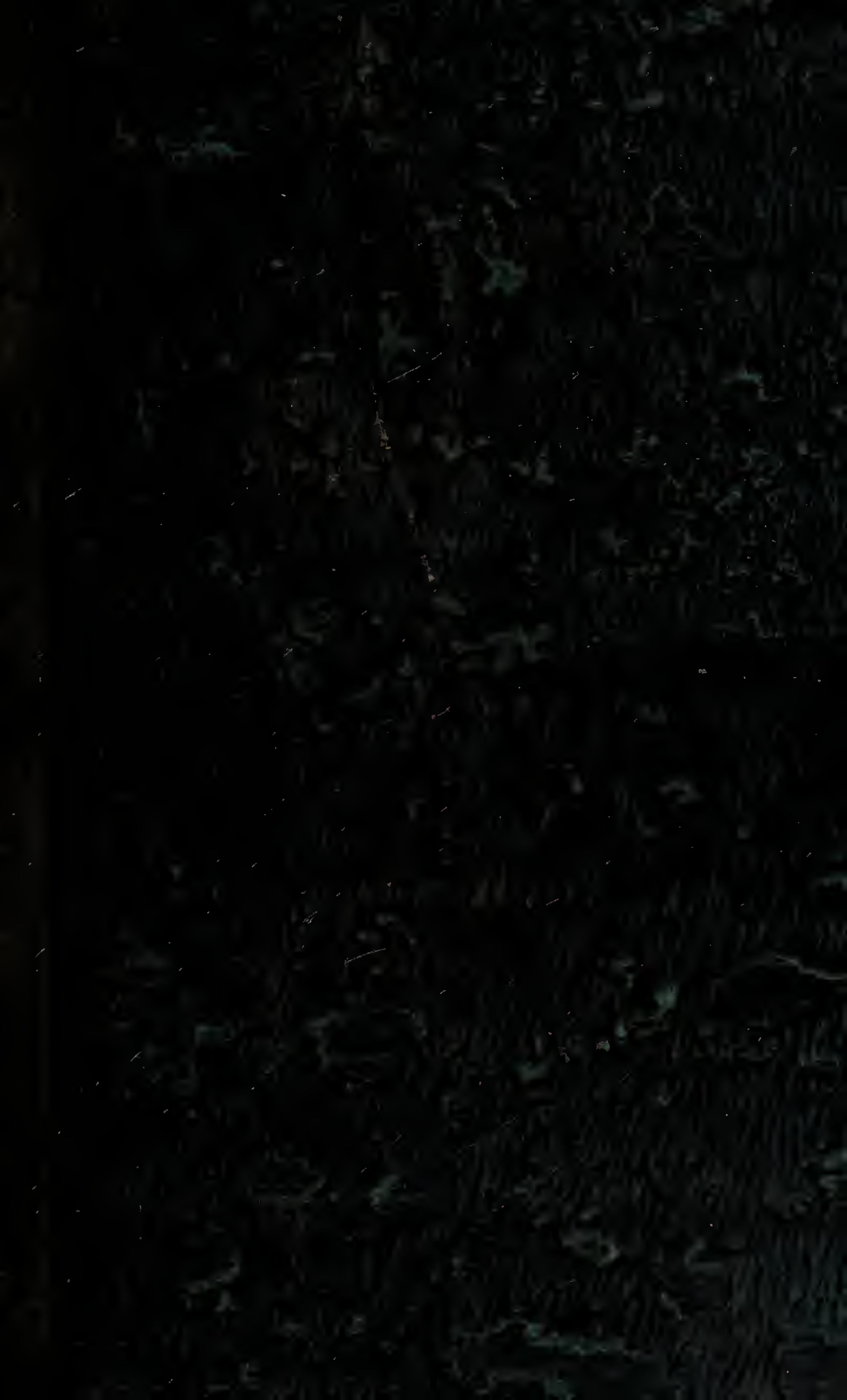



Vitam impendere Ver
x libris D. Borelli
LIT. ROLLA
ROMA

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LII.

IMPRIMERIE DE Ve THUAU,
RUE DU CLOÎTRE-ST.-BENOÎT, N. 4.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

Par MM. GAY-LUSSAC et ARAGO.

TOME CINQUANTE-DEUXIÈME.

A PARIS,

CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,

RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1833.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Recherches *chimiques sur la Nature des Fluides élastiques qui se dégagent des Volcans de l'équateur;*

Par M. Boussingault.

Les volcans ont dans tous les temps exercé les méditations des observateurs. Leur origine, leur état d'activité, la nature des matières qui les alimentent, ont donné naissance à des hypothèses presqu'infinies en nombre, mais bientôt abandonnées, parce qu'elles n'étaient appuyées par aucun fait. Dès qu'on eut appris à interroger la nature au moyen de l'expérience, et qu'on

eut reconnu les propriétés dont jouissent certains corps de se combiner en produisant de la chaleur et de la lumière, on dut soupçonner que la cause des volcans dépendait d'une action de ce genre. La chimie avait à peine pris naissance, que déjà Lemery chercha à représenter par une action chimique le phénomène des feux souterrains. Cette expérience, fameuse alors, presqu'oubliée aujourd'hui, consistait à placer immédiatement au-dessous de la surface du sol un mélange humide de soufre et de limaille de fer; la combinaison ne tardait pas à s'opérer; le mélange s'échauffait souvent jusqu'à l'incandescence; il se dégageait subitement une grande quantité de vapeurs qui, projetant au loin la terre végétale, donnaient ainsi le simulacre d'une irruption.

Les exigences de la science étaient alors si limitées, que cette expérience fut pendant long-temps considérée comme une explication satisfaisante des phénomènes volcaniques.

Depuis ce temps, la géologie fut créée, et prit bientôt un rang parmi les sciences d'observation. Les terrains au milieu desquels les volcans se sont fait jour, devinrent pour les géologues un objet spécial d'étude. Desmarest observa l'identité des terrains volcaniques de l'Italie avec ceux de l'Auvergne. M. de Humboldt prouva que cette identité se soutenait encore pour les contrées volcanisées du nouveau continent. Dolomieu, après avoir parcouru la Sicile, fut amené à penser que les foyers des volcans résidaient au-dessous des formations primordiales. Toutefois, ces observations ne jetèrent aucune lumière sur la cause physique des volcans. L'explication de cette cause paraît spécialement appartenir à la chimie. Sir

Humphry Davy décomposa les alcalis et les terres, et obtint des métaux tellement combustibles, qu'ils brûlent au contact de l'air et de l'eau. En se fondant sur ces propriétés extraordinaires, Davy essaya d'établir une théorie des volcans; il supposa que ces métaux existaient dans l'intérieur du globe, et que l'eau de la mer ou l'air, en réagissant sur ces masses métalliques si éminemment enflammables, occasionnaient tous les phénomènes que présentent les volcans.

M. Gay-Lussac discuta la théorie proposée par Davy; et il émit lui-même quelques idées sur l'origine des phénomènes volcaniques, en les attribuant à des affinités très énergiques non encore satisfaites, affinités qui produiraient une chaleur assez intense pour fondre les laves. Il reconnut qu'il n'y a point d'invraisemblance à supposer que les radicaux de la silice, de l'alumine, de la chaux, et le fer lui-même, soient unis au chlore dans l'intérieur de la terre. Ces chlorures pourraient, en présence de l'eau, produire une haute température, et donner naissance à du gaz acide hydrochlorique, acide qui a été effectivement reconnu dans les cratères de plusieurs volcans de l'Italie. Enfin, une hypothèse très en faveur aujourd'hui est celle qui fait dépendre les phénomènes des feux souterrains de l'état d'incandescence de l'intérieur de notre planète.

Dans l'état d'incertitude que présente encore la science des volcans, il est impossible d'apprécier la valeur des hypothèses qui ont été successivement proposées. En effet, pour se former des idées précises sur les substances qui existent dans l'intérieur de la terre, et sur le rôle que ces substances peuvent jouer dans les vol-

cans, il faudrait nécessairement connaître la nature des vapeurs exhalées par les cratères. Ce fut pour acquérir cette donnée que, pendant mon séjour dans les Andes, je formai le projet de visiter les cratères des volcans actuellement enflammés, d'y établir mon laboratoire, et de déterminer, par les moyens que nous donne l'analyse chimique, la nature des fluides élastiques qui s'en dégagent.

Une circonstance terrible, due sans doute à une expansion de matières gazeuses, vint hâter l'exécution de ce projet, en jetant encore plus d'intérêt sur ce genre de recherches.

Le 16 novembre 1827, à six heures du soir, toute la Nouvelle-Grenade, une étendue de pays de plus de 30,000 lieues carrées, fut fortement agitée; la terre trembla pendant *cinq minutes de temps*; lorsque le mouvement eut cessé, on entendit dans toute la vallée du Cauca de violentes détonations qui se succédaient de 30 en 30 secondes avec une régularité remarquable. J'appris ensuite que, dans plusieurs endroits, le sol s'était crevassé, et que des crevasses était sortie avec bruissement une matière gazeuse. Sur plusieurs points, on trouva des rats, des serpens, qui avaient été asphyxiés dans leurs retraites. Des fleuves aussi considérables que la Magdalena et le Cauca, charrièrent pendant plusieurs heures des matières boueuses qui répandaient sur leur passage une odeur insupportable d'hydrogène sulfuré. Dans les montagnes de la province de Neyba, il y eut des éboulemens considérables qui arrêtèrent pendant plusieurs jours le cours des torrens. Les eaux, en rom-

pant ensuite ces espèces de digues, occasionnèrent dans la plaine de grands ravages.

Les volcans qui ont été l'objet de mes recherches, se trouvent compris entre le 5e degré de latitude nord et la ligne équinoxiale; les bouches ignivomes sont percées dans ces crêtes de trachytes qui hérissent le sommet des Cordilières et dont les cîmes élevées atteignent presque toujours la hauteur des neiges éternelles. Une montagne de neige, d'où sort continuellement une colonne de fumée, est l'image exacte d'un volcan du Nouveau-Monde.

Volcan de Tolima.

Latitude Nord 4°, 35′; longitude Ouest 76°, 40′ de Paris.

Le Tolima est placé à trois lieues environ au nord de la petite ville d'Ibagué; vu de la plaine, ce volcan se présente sous la forme d'un cône tronqué. Son sommet neigeux est élevé de 5,500 mètres au-dessus du niveau de la mer.

L'histoire de la conquête a conservé le souvenir d'une irruption qui eut lieu à 11 heures du matin, le 12 mars de l'année 1595, et qui dévasta toute la province de Mariquita. Aujourd'hui, le Tolima est presque éteint, il ne figure même pas sur la liste des volcans en activité.

M. Goudot, jeune botaniste, que l'amour de la science avait déjà conduit deux fois au pic de Tolima, voulut bien me servir de guide.

Quoique le volcan ne soit qu'à deux ou trois lieues d'Ibagué, l'accès en est si difficile, que nous employâmes cinq jours de marche à travers les torrens et les précipices pour y arriver. Dans les gorges de Combayma, on

voit le schiste micacé d'abord très carburé, passer au schiste amphibolique; la roche schisteuse, qui près d'Ibagué est inclinée d'à peu près 45°, se redresse de plus en plus à mesure qu'on approche du volcan, et dans le voisinage immédiat du trachyte, le schiste est dans une situation verticale.

Le point où nous abordâmes le Tolima est situé un peu au-dessous de la limite inférieure des neiges. La hauteur de cette station, indiquée par le baromètre, se trouva de 4300 mètres. Je plaçai mes instrumens sur un espace compris entre deux murs de trachyte, et dont le sol, crevassé dans toutes les directions, laissait dégager d'abondantes vapeurs. Nous étions probablement sur un ancien cratère; une boue noire, assez consistante, remplie de morceaux de soufre, formait le terrain sur lequel nous marchions. Dans une fissure de laquelle se dégageait une vapeur visible, le thermomètre se soutint à 50° c. Je recueillis l'air de cette fissure en y vidant un tube gradué rempli d'eau. Je trouvai ensuite, en soumettant le gaz à l'action de la soude caustique, que l'air recueilli renfermait 0,14 de gaz acide carbonique.

La présence de l'acide hydrosulfurique dans les gaz qui sortaient du volcan de Tolima était suffisamment accusée par l'odeur de cet acide. J'essayai cependant d'en déterminer la quantité par l'emploi de l'acétate de plomb mêlé d'acide acétique; le réactif noircit en effet, mais l'absorption n'alla peut-être pas à $\frac{1}{1000}$ du volume soumis à l'expérience.

Pour constater s'il existait encore d'autres acides dans les vapeurs du volcan, je plaçai un vase rempli d'eau à 0°, dans la crevasse dont la température était à 50°. Le

vase se couvrit promptement d'humidité, et il fut aisé de recueillir assez de liquide pour l'examiner. Ce liquide ne précipitait pas par le nitrate d'argent; c'était de l'eau pure.

Les produits du volcan de Tolima sont donc :

1° De la vapeur d'eau,

2° Du gaz acide carbonique,

3° Du gaz acide hydrosulfurique.

Azufral du Quindiù.

Lorsqu'on passe la forêt montagneuse du Quindiù pour se rendre de la vallée du Magdalena dans celle du Cauca, on est obligé de faire la route à pied, ou monté sur le dos d'hommes nommés *cargueros*, et dont la profession est de transporter les voyageurs et les marchandises. On est ordinairement neuf jours en route; le second jour de marche, on établit son bivouac dans un endroit appelé *El Azufral* (la Soufrière), d'où l'on extrait du soufre qui se trouve déposé dans un schiste micacé très carburé. Ce dépôt de soufre dans la roche schisteuse n'a rien qui doive surprendre, car la soufrière du Quindiù est placée précisément à la base du volcan de Tolima, et le schiste repose évidemment sur le trachyte; un peu plus loin, à l'Agua caliente, où il y a une source thermale, on voit le trachyte qui s'est fait jour à travers le schiste.

L'Azufral présente plusieurs excavations faites pour l'exploitation du soufre; ces excavations sont très peu profondes, parce que le mineur est forcé, pendant son travail, de retenir sa respiration, les gaz qui se dégagent du mica schiste étant délétères; ces gaz répandent d'ail-

leurs une odeur assez forte d'acide hydrosulfurique. L'air des excavations est presque complètement absorbé par la soude caustique; plusieurs essais indiquèrent qu'il contenait 95 de gaz acide carbonique et 5 d'air atmosphérique.

100 parties du gaz de la soufrière soumis à l'action de l'acétate acide de plomb, éprouvèrent une diminution de volume de 0,1 partie; on peut donc établir que ce gaz renferme 0,001 d'acide hydrosulfurique.

Il semble, à en juger par le peu d'air atmosphérique contenu dans le gaz de l'Azufral, que le dégagement gazeux est beaucoup plus rapide que dans le cratère du Tolima; cependant la température des excavations de l'Azufral n'est pas plus élevée que la température de l'atmosphère; je l'ai trouvée de 19° à 20° c., pendant qu'un thermomètre à l'air libre indiquait 22°. Cette basse température est d'autant plus remarquable, que, d'après mes observations barométriques, la soufrière du Quindiù se trouve placée 2,300 mètres plus bas que le cratère du volcan. Au reste, la température de l'Azufral paraît avoir été beaucoup plus considérable autrefois. En 1801, lors du passage de M. de Humboldt, cette température était encore de 48° c. En pénétrant dans l'atmosphère d'acide carbonique qui occupe les galeries de la soufrière, on éprouve une sensation de chaleur très remarquable. Cette sensation est telle, qu'on n'hésiterait pas à évaluer la température des galeries à 40° c., si le thermomètre au même instant n'indiquait 20°; on éprouve aussi un picotement très vif dans les yeux, et il est à remarquer que les ouvriers employés à l'extraction du soufre ont en général la vue très affaiblie.

Volcan de Puracé.

Latitude Nord 2°, 20′; longitude Ouest 79°, 0′.

La cîme neigeuse du Puracé se découvre de la ville de Popayan ; ce volcan est élevé, selon Caldas, de 5,184 mètres; mais c'est à la hauteur de 4,359 mètres que sortent les vapeurs sulfureuses. Dans cet endroit, désigné par les Indiens sous le nom d'Azufral del Boqueron, je montai mon laboratoire.

La pente nord du volcan de Puracé offre plusieurs points situés tous au-dessous de la limite inférieure de la neige, d'où sort une fumée assez épaisse. Le terrain sur lequel nous nous trouvions était chaud, nous entendions sous nos pieds un bruit qui indiquait une grande masse d'eau en ébullition. D'une issue d'environ un pied de diamètre, il se dégageait avec impétuosité un courant de vapeur qui fit monter le thermomètre à 86°,5, c'est à peu près le degré de l'ébullition de l'eau sous la pression de 459 millimètres, qui était celle éprouvée à la station du Boqueron. Cette circonstance est intéressante en ce qu'elle rend très probable que la masse d'eau que l'on entendait bouillir si fortement, était pure ; car si cette eau eût contenu des sels en dissolution, la température de sa vapeur aurait été nécessairement plus élevée.

La vapeur d'eau qui sortait de différentes crevasses avait une odeur très prononcée d'acide hydrosulfurique. Rien n'était aussi facile que de se procurer une grande quantité de liquide en condensant cette vapeur. L'eau obtenue avait une légère odeur hépatique, cette odeur disparaissait très promptement par l'exposition à l'air ;

alors elle ne précipitait par aucun réactif, c'était de l'eau parfaitement pure; ainsi il est prouvé par là que les vapeurs qui émanent du Puracé ne renferment pas sensiblement d'acide hydrochlorique.

Dans la crainte, peu fondée, que les vapeurs hydrochloriques n'aient pas été condensées avec l'eau, je plaçai dans le courant de vapeur une solution de potasse; après plusieurs heures, la dissolution alcaline, sursaturée par l'acide nitrique, ne donna aucun précipité par le nitrate d'argent.

Le courant de vapeurs qui sortait de la crevasse était tellement soutenu, que j'éprouvais beaucoup de difficultés à recueillir les gaz qui accompagnaient la vapeur d'eau. J'y parvins cependant en opérant avec des gants dans lesquels je pouvais introduire de la neige; je renversais un tube gradué rempli d'eau dans le trou d'où sortait le courant de vapeurs, et après quelque temps, je retirais le tube. Malgré tous mes soins, je ne pus éviter qu'en retirant le tube, il ne pénétrât un peu d'air atmosphérique. 100 parties du gaz du volcan, traitées par la soude caustique, se trouvèrent contenir 85 d'acide carbonique. Le résultat au reste variait d'une expérience à l'autre, selon que j'opérais avec plus ou moins de dextérité.

Il importait de prouver que le résidu gazeux non absorbé par l'alcali était bien réellement de l'air atmosphérique qui avait été introduit accidentellement; car ce résidu pouvait être de l'hydrogène ou de l'azote, et pour démontrer rigoureusement l'absence de ces deux gaz, il fallait non-seulement prouver que le gaz non absorbé était de l'air, mais encore que c'était de l'air

parfaitement pur. Je remplis de gaz du volcan un flacon bouchant à l'émeri. Après avoir absorbé le gaz acide carbonique, le résidu fut analysé dans l'eudiomètre à phosphore, aussitôt après mon retour au village de Puracé. L'oxigène absorbé par le phosphore s'éleva exactement à 0,21. Le résidu était donc de l'air atmosphérique pur. Le soufre qui recouvre le terrain au milieu duquel les fissures se sont ouvertes, mérite que nous nous y arrêtions un moment. Ce soufre se trouve en masses cristallines, formées par un assemblage d'aiguilles transparentes; il adhère aux pierres dispersées sur la surface du sol; sa formation est constante; ainsi, un morceau de bois, abandonné pendant quelques jours sur le sol de l'Azufral, se couvre de cristaux de soufre. Cette volatilisation de soufre à une aussi basse température (86°,5) n'est pas facile à expliquer. Peut-être que la production de ce combustible est due à une combustion lente du gaz acide hydrosulfurique. C'est ainsi, par exemple, qu'en brûlant dans une cloche étroite de l'acide hydrosulfurique, il se dépose du soufre sur les parois de la cloche, parce que, à la température suffisante pour brûler l'hydrogène, le soufre ne s'enflamme pas encore.

Les fluides élastiques qui sortent du volcan de Puracé sont :

1° De la vapeur d'eau,
2° Du gaz acide carbonique,
3° Du gaz acide hydrosulfurique.

Volcan de Pasto.

Latitude Nord 1°; Longitude Ouest 79°, 44′.

Le volcan de Pasto domine la ville du même nom;

le groupe de montagnes trachytiques au milieu duquel il se trouve, est placé entre deux torrens célèbres par la profondeur de leurs lits et l'escarpement de leurs bords, le Guaytara et le Juanambù. Les irruptions de ce volcan sont fréquentes ; il lance souvent à une grande hauteur des blocs de roche incandescente d'un volume considérable. Ce phénomène est ordinairement accompagné de détonations violentes; mais ce qui est très singulier, c'est que les tremblemens de terre sont assez rares à Pasto ; le tonnerre souterrain (bramidos) se fait entendre presque toutes les nuits, et cependant la terre n'est que rarement agitée. C'est, me disait un Indien Pastuso, parce que la bouche du volcan étant grande et bien ouverte, il peut respirer avec facilité.

De Genoé, petit village placé au pied même du volcan, j'employai sept heures d'une montée continuelle pour arriver dans le cratère; je trouvai sa hauteur absolue de 4100 mètres.

Le terrain qui avoisine le volcan offre des coupures, des escarpemens remarquables, d'où se précipitent des nappes d'eau du plus bel effet. Ces eaux sont acides et rappellent la saveur de l'eau du Rio Vinagre. Lorsque nous traversions la Pamba de Rumichaca, avant de franchir le ravin du Danger (la Quiébra del Peligro), mes Indiens me firent remarquer dans le sol des trous de 5 à 6 pieds de profondeur, et de 4 à 5 pieds de large : ils m'assurèrent que ces trous avaient été creusés par la chute de grosses pierres lancées par le volcan. On apercevait effectivement au fond de chaque trou un bloc de trachyte fortement scorifié. Sur une pente extrêmement rapide, sur laquelle se trouvent accumulés des blocs de

roches de toutes dimensions, on reconnaît une large crevasse comprise entre deux murs de trachyte en place; ce trachyte est fendillé, mais il ne présente aucun indice de stratification; la crevasse peut avoir trois à quatre cents mètres de longueur; sa direction est du S.-O. au N.-E. C'est de cette énorme fissure, comblée par des débris de roches, que se dégagent sur plusieurs points des vapeurs qui indiquent une action volcanique très intense. On entendait constamment un bruit souterrain qui avait quelque chose d'effrayant. Des bouffées de vapeurs s'échappaient en produisant un sifflement qui annonçait une forte compression : une pierre énorme, sur laquelle j'étais placé, avait un mouvement presque continuel. A sa sortie de la crevasse, la vapeur faisait encore monter le thermomètre à 102° c., ce qui indiquait qu'elle avait été comprimée ou qu'elle s'était trouvée en contact avec des roches d'une température très élevée, puisque le baromètre se soutenait à 472 millim., et que sous cette pression le maximum de tension de la vapeur d'eau a lieu à une température de 86° à 87° cent. L'étain se fondit à l'entrée de la crevasse, il en fut de même du bismuth que je descendis un peu plus bas, à l'aide d'un fil de fer; mais le plomb, placé à la même place, n'entra pas en fusion. On peut conclure de là qu'à l'entrée de la crevasse la température de la roche devait se trouver entre 256° et 334° cent.

Je condensai la vapeur aqueuse qui sortait du volcan, au moyen d'un vase rempli d'eau très froide; l'eau produite par cette condensation ne contenait pas d'acide hydrochlorique. Une solution de potasse qui avait été

exposée dans le courant de vapeur n'indiqua également aucune trace de cet acide.

Il était impossible, vu la haute température et l'abondance de la vapeur aqueuse, d'examiner les gaz dans la grande crevasse. J'allai faire cet examen près d'une fissure de laquelle sortait un courant de vapeur dont la température n'était que de 90°,5 c. Cette vapeur répandait une odeur assez faible d'acide hydrosulfurique; dans la grande crevasse, l'odeur de ce gaz n'était même pas perceptible. Aussi le soufre est-il très peu abondant dans le volcan de Pasto. 100 parties de gaz recueillies dans la fissure se réduisirent, par l'action de la soude caustique, à 22. Ce gaz contenait par conséquent 78 de gaz acide carbonique. Je constatai, à mon retour à Pasto, que le gaz qui n'avait pas été absorbé était de l'air pur. Le gaz du volcan noircissait faiblement la dissolution d'acétate de plomb, sans éprouver une diminution sensible dans son volume, de sorte qu'on peut admettre que ce gaz ne renferme qu'une très petite quantité d'acide hydrosulfurique. Le volcan de Pasto produit donc :

1° De la vapeur d'eau à 102° cent.,
2° Du gaz acide carbonique,
3° Du gaz acide hydrosulfurique.

Volcan de Tuquères.

Près de l'équateur.

Tuquères est une petite ville de la province de Los Pastos. Son élévation au-dessus de l'Océan est de 3107 mètres. A trois heures de marche, à l'ouest du village, sur le chemin qui conduit à la côte de la mer du Sud,

on découvre le volcan de Tuquères, qui offre une variété de couleurs vraiment surprenante. La vue se porte d'abord sur un assez grand lac dont l'eau est tellement verte, qu'on doute long-temps que ce puisse être de l'eau. Le lac Vert, comme le désignent les Indiens, est entouré d'un mur fort élevé, à peu près circulaire, et formé de trachyte. La couleur de cette roche passe subitement du noir au blanc, du blanc au rouge, etc.

Sur le bord oriental du lac s'élève un dôme presque entièrement formé de soufre, crevassé en tous sens, et exhalant une multitude de fumerolles qui répandent au loin une odeur très forte d'acide hydrosulfurique; l'eau du lac contient une petite quantité de sulfate d'alumine. Au pied du dôme l'eau avait une température de 27° c.; deux mètres vers l'intérieur du lac, le thermomètre indiquait seulement 10°. D'après une observation barométrique, le lac Vert serait élevé de 3908 mètres au-dessus du niveau de la mer.

Je fixai particulièrement mon attention sur une crevasse d'où provenait un courant de vapeur très fétide dont la température était de 86° c. L'eau obtenue par la condensation de cette vapeur ne contenait pas d'acide hydrochlorique. 100 parties de gaz recueillies dans la crevasse renfermaient 0,86 d'acide carbonique, et comme une preuve que le résidu que l'alcali n'avait pas absorbé était de l'air introduit accidentellement, c'est qu'en opérant dans des crevasses moins chaudes, et où par conséquent il était plus aisé d'enlever le tube gradué, le gaz recueilli était de l'acide carbonique pur, car il était complètement absorbé par la soude caustique. 100 parties du gaz du volcan traitées par l'acétate acide de plomb se ré-

duisirent à 99,5, la température et la pression étant restées constantes pendant l'expérience. Ainsi on peut admettre jusqu'à 0,005 d'acide hydrosulfurique dans ce gaz. C'est sans doute à cette circonstance qu'il faut attribuer l'immense quantité de soufre qui se trouve à la soufrière de Tuquères.

Les fluides qui se dégagent du volcan de Tuquères sont :

1° De la vapeur d'eau à la température de 86° c.,
2° Du gaz acide carbonique,
3° Du gaz acide hydrosulfurique.

Volcan de Cumbal.

Très près de la ligne équinoxiale.

Cumbal est peut-être le village le plus élevé de la province de Los Pastos ; mes observations barométriques le placent à 3219 mètres. Le volcan est situé à l'ouest du village. En deux heures, du pied du volcan je parvins dans le cratère; après avoir gravi une suite de rochers escarpés, je gagnai une espèce de coupole d'où se dégageaient d'abondantes et fétides vapeurs. Une enceinte de glace entourait cette coupole. Le baromètre indiqua une élévation de 4761 mètres sur le niveau de l'Océan.

Un peu plus bas et à l'ouest du point où j'avais observé le baromètre, on voyait s'élever des vapeurs épaisses qui répandaient une odeur très sensible d'acide sulfureux; je descendis vers l'endroit d'où s'élevaient ces vapeurs; on entendait un bruit considérable qui ressemblait assez au bruit que fait en roulant sur le pavé une lourde voiture; le vent ayant soufflé de l'est, avec force,

les vapeurs furent entraînées, et je reconnus un espace circulaire, légèrement concave, d'environ 20 mètres de diamètre. Le dégagement de vapeurs était si considérable, que lorsque le vent venait à calmer, on aurait cru voir la fumée d'un vaste incendie ; et alors il fallait se retirer au plutôt pour ne pas être suffoqué. Mais aussitôt que le vent soufflait, on pouvait parcourir le terrain. Le sol de ce cratère est un mélange de soufre et de boue volcanique ; on s'apercevait en marchant, et il fallait toujours marcher à cause de la chaleur, on s'apercevait, dis-je, que le terrain était creux. En creusant à quelques pouces, on voyait aussitôt sortir une longue flamme de soufre qui continuait à brûler pendant quelques minutes.

Sur différentes parties de la surface concave, on distinguait de petits espaces où le soufre brûlait continuellement, et d'où sortait un courant continuel de vapeur d'eau. Sur les points moins chauds, on trouvait de gros morceaux de soufre. L'eau provenant de la condensation de la vapeur était sensiblement acide, mais cette acidité était due à de l'acide sulfureux ; le nitrate d'argent n'accusa pas d'acide hydrochlorique.

Le gaz que je me procurai dans la crevasse du terrain où le soufre brûlait était en grande partie de l'acide carbonique ; il renfermait cependant une quantité notable d'acide sulfureux. Le résidu que laissait l'alcal caustique variait de 0,08 à 0,05 ; ce résidu n'était pas d l'air pur, car il éteignait les corps en combustion. L'analyse par le phosphore montra que ce gaz était de l'azote presqu'à l'état de pureté.

Cet azote ne me semble pas devoir être considéré comme un produit du volcan de Cumbal ; la présence

du gaz azote est une conséquence de la présence du gaz sulfureux, gaz qui doit aussi être regardé comme un produit accidentel. En effet, lorsque la vapeur de soufre arrive au contact de l'air avec une température suffisamment élevée, elle brûle, et prive ainsi de son oxigène l'air atmosphérique qui peut se trouver dans le cratère.

C'est à la même cause, à la température des issues, qu'il faut attribuer l'absence de l'acide hydrosulfurique dans les gaz du Cumbal; cet acide en brûlant se transforme en eau et en acide sulfureux; aussi, dans les produits gazeux de la partie supérieure du volcan, là où la température des crevasses ne dépasse pas 85° c., on ne trouve ni acide sulfureux, ni azote; le gaz que je me procurai dans cet endroit était de l'acide carbonique renfermant environ 0,001 d'acide hydrosulfurique. D'après ces expériences, le volcan de Cumbal produit :

1° De la vapeur d'eau.

2° De la vapeur de soufre,

3° Du gaz acide carbonique,

4° Du gaz acide hydrosulfurique.

Et comme produits accidentels, de l'acide sulfureux et de l'azote.

C'est au volcan de Cumbal que se sont terminées mes recherches. Tous les efforts que j'ai faits pour leur donner plus d'extension ont été sans succès. Le Rucupichincha, qui domine Quito, est tellement placé qu'il est impossible de parvenir dans son cratère; j'en approchai néanmoins assez près pour reconnaître qu'il était (1831) en pleine activité; ce fait est d'autant plus curieux, qu'il y a environ un siècle, lorsque Bouguer et la Con-

damine visitèrent le Rucupichincha, ce volcan paraissait complètement éteint.

Le Tunguragua et l'Antisana, qui, à l'époque du voyage de M. de Humboldt, donnaient encore des signes non équivoques d'action, sont aujourd'hui dans un calme parfait.

Le Cotopaxi, à l'histoire duquel se rattache le souvenir de grandes calamités, est encore enflammé. Le 23 novembre 1831, accompagné de mes amis le docteur Daste et le colonel Hall, je fis une tentative pour parvenir dans le cratère de ce volcan. Nous nous élevâmes jusqu'à une hauteur de 5716 mètres; au moment d'arriver au cratère, la neige qui nous portait devint si molle, qu'il nous devint impossible de faire un pas en avant. En résumant les faits contenus dans ce Mémoire, on trouve :

1° Que les fluides élastiques qui se dégagent des volcans de l'équateur sont les mêmes dans les différens volcans : de la vapeur d'eau en très grande quantité; du gaz acide carbonique, du gaz acide hydrosulfurique, quelquefois de la vapeur de soufre.

2° Que l'acide sulfureux et l'azote qui se rencontrent dans les cratères de ces volcans doivent être considérés comme substances accidentelles.

3° Que l'acide hydrochlorique, l'hydrogène et l'azote ne font pas partie des gaz qui se dégagent des volcans de l'équateur.

Dans un prochain Mémoire, je présenterai quelques considérations sur les eaux thermales qui se trouvent dans le voisinage des volcans.

Sur *les Calcaires nitrifiables du bassin de Paris*;

Par M. H. Gaultier de Claubry.

(Lu à l'Académie des Sciences.)

Dans leurs recherches sur la géographie minéralogique des environs de Paris, Cuvier et M. Brongniart ont fait connaître la nature des couches dont se trouve formé ce bassin très étendu et remarquable sous beaucoup de rapports. Dans un assez grand nombre de points la craie s'y trouve à découvert, et forme quelquefois des falaises d'une étendue assez considérable.

Sur un point circonscrit de cette partie de terrain se présente un phénomène qui ne paraît pas avoir assez attiré l'attention des géologues. Si Lavoisier et Clouet ont donné à cet égard des détails intéressans, ils ont seulement eu pour but de le constater sans chercher à quelle cause il pouvait être attribué.

Ce fait est la nitrification des craies de la Roche-Guyon et de Mousseau, département de Seine-et-Oise. Un observateur habile qui a visité avec soin ces localités, M. Dumas, à l'amitié duquel je dois beaucoup d'échantillons qui m'ont servi pour des essais comparatifs, s'est fait, des phénomènes qui vont nous occuper, les mêmes idées que moi.

En partant de Vetheuil, où l'on trouve le calcaire grossier qui y est exploité comme pierre à bâtir, et descendant la Seine jusqu'à Tripleval, on trouve des bancs de craie uniformes dans leur épaisseur et leur stratification alternative avec des cercles de silex roux.

Dans la plus grande partie de leur étendue, ces craies sont coupées à pic; de distance en distance quelques parties de terre végétale descendent sur leurs flancs et forment comme des dentelures inverses de celles que présentent les couches de craie.

En traversant la Seine à Vetheuil, et la côtoyant le long de la presqu'île où se trouve placé le village de Moisson, les craies sont moins découvertes et moins à pic; mais on les retrouve avec leurs mêmes dispositions en doublant la presqu'île, on peut les suivre jusqu'au-dessus de Mousseau, où la végétation s'étend à une partie plus inférieure, où les pentes sont moins rapides, mais où de distance en distance on les aperçoit encore jusque près de Rolleboise.

Les couches de craie sont uniformément d'une épaisseur de 70 à 80 centimètres et séparées par des lits de silex qui varient à peine dans leurs dimensions.

Depuis un grand nombre d'années les habitans extrayent de ces roches du salpêtre qu'ils obtiennent, soit en recueillant des efflorescences salines qui se forment sur leurs flancs, soit en enlevant avec de petites hachettes quelques millimètres d'épaisseur de la craie qui est traitée comme les matériaux salpêtrés ordinaires.

Après un certain temps, qui dépend de circonstances que nous allons examiner, une récolte nouvelle de salpêtre peut être faite, et deux fois par an au moins elle est effectuée par les salpêtriers établis sur les lieux.

Quand on examine la surface des craies depuis Authille jusqu'à Tripleval d'un côté, et depuis la presqu'île où se trouve Mousseau jusqu'au-dessous de ce village d'un autre côté, on aperçoit une foule d'efflorescences

qui tapissent leurs parois et qui sont plus particulièrement déposés sur les bords des silex que les salpêtriers appellent *bizards*.

On s'aperçoit facilement que ces efflorescences sont de deux espèces ; quelques-unes ont une saveur salée assez franche, les autres présentent plus particulièrement la saveur piquante du salpêtre ; celles-ci sont très répandues sur un grand nombre de points et recherchées pour l'exploitation.

Les premières sont recherchées par les pigeons, que l'on rencontre souvent en grande quantité dans cette localité ; elles renferment beaucoup de sel marin et une faible quantité de nitrate. Les dernières font la base du travail de plusieurs salpêtriers.

Avant 1789, les ducs de La Rochefoucauld, propriétaires du château de la Roche-Guyon, étaient obligés de fournir au gouvernement deux cents livres de poudre par an ; actuellement des salpêtriers exploitent ces localités et versent leurs salpêtres dans les ateliers de l'administration.

Trois salpêtriers sont établis sur la première et extrayent le salpêtre depuis Authille jusqu'à Tripleval. A Mousseau, il y en a deux autres qui recueillent ce sel dans le village et ses environs.

Les quantités de salpêtre que l'on extrait des craies varient beaucoup. Depuis un certain nombre d'années, les habitations se sont multipliées, les habitans se prêtent plus difficilement à laisser entamer les murailles de leurs propriétés, et si l'on continuait ainsi, la quantité de salpêtre qu'on retirait serait bientôt diminuée de plus de moitié.

La plupart des habitans de ce pays construisent leurs maisons dans la craie, qui se laisse travailler facilement, et si un certain nombre sont bâties avec divers matériaux et adossées à la montagne, les caves et les écuries sont toujours creusées dans le roc.

D'assez grandes étendues de craie se trouvent entièrement découvertes et sans habitations, et séparent des villages ou des maisons, par exemple entre la Roche-Guyon et Clachalose, et ce dernier village et Tripleval, particulièrement près de la Roche-Fourchue; partout on rencontre du nitre, et les salpêtriers peuvent exercer leur industrie sur les roches éloignées de leurs habitations.

Deux fois au moins chaque année, on gratte les parois des bancs de craie pour en extraire le salpêtre; chaque fois on en enlève une faible épaisseur, par exemple quelques millimètres. Quand on fait une nouvelle récolte, on remarque que le salpêtre s'est particulièrement déposé sur les arêtes des entailles faites avec la hache dont se servent les ouvriers, et sur les bords du silex, comme je l'ai dit précédemment.

Ce que présentent de particulier ces bancs de craie, c'est la petite quantité de pétrifications qu'on y rencontre. En examinant avec attention toute la masse dans l'étendue que j'ai indiquée, je n'ai pu en trouver de traces, et les salpêtriers m'ont dit qu'ils en rencontraient rarement, tandis que les craies de Meudon abondent en belemnites, en térébratules, etc., surtout dans quelques parties.

Dans quelques points, on rencontre des couches de craie qui se nitrifient beaucoup moins facilement que les autres, et quelques-unes même qui ne se recouvrent pas

d'efflorescences ; leur dureté est plus grande que celle de la masse des couches; les ouvriers disent qu'elles sont *sèches*, et appellent *grasses* les portions qui se nitrifient le mieux.

Presque partout on trouve de petites couches de calcaire grossier qui recouvre la craie ; la nitrification s'arrête complètement dans ces points.

Au-delà de Tripleval, la craie s'enfonce sous le calcaire grossier, et la nitrification disparaît.

Les couches de craie qui offrent le phénomène de la nitrification courent de l'est à l'ouest de Vetheuil à Tripleval, et du S.-O. au N.-O. de Rolleboise à l'extrémité de Mousseau.

En examinant avec soin les parties de la craie qui se nitrifient le plus facilement, on s'aperçoit que ce sont toutes celles qui sont les plus tendres, et ce n'est que dans l'exposition du midi que l'on rencontre une abondante formation de salpêtre ; dans toutes les parties exposées au nord et qui ne présentent d'autres différences avec les premières que l'exposition, on trouve à peine de nitre, quoique les habitations soient même plus rapprochées que dans la plupart des points où la nitrification est la plus forte. C'est à Tripleval que l'on peut surtout faire cette remarque à cause de la disposition des lieux.

Le salpêtre se réunit sous la forme d'efflorescences sur des parties de la craie qui se trouvent à une distance très considérable de toute habitation ; on ne le rencontre ordinairement pas à une hauteur plus grande que 9 à 10 mètres, ce qu'on s'explique facilement en examinant la nature de la craie, qui devient plus dure à peu près à cette hauteur, et qui bientôt est recouverte

par un calcaire assez grossier dont j'ai parlé précédemment, et au-dessus duquel s'offre la végétation peu active de cette partie du terrain. Dans ces points, le nitrate de chaux se trouve presque seul mêlé avec du sel marin, tandis qu'il est mélangé avec une plus ou moins grande quantité de nitrate de potasse dans les parties rapprochées des habitations. Cette observation avait déjà été faite par Lavoisier et Clouet.

Dans les caves, les écuries et les habitations qui sont creusées dans la craie, on rencontre aussi du salpêtre ; mais c'est toujours à l'entrée des ouvertures pendant toute la saison chaude, qu'on peut le récolter, et ce n'est que l'hiver que l'on en trouve dans la partie la plus profonde. Ainsi les salpêtriers ne recueillent l'été de sel dans leurs ateliers toujours creusés dans la craie que sur les portions frappées par le soleil, et l'hiver ils peuvent en récolter une certaine quantité au fond de l'excavation qu'ils ont pratiquée pour se livrer à leurs travaux.

Lavoisier et Clouet citent comme exemple remarquable sous ce rapport le trou de Bon-Fouquières ; à la dimension près, toutes les caves et habitations creusées dans la craie présentent le même phénomène.

Si on se contentait de recueillir des matériaux salpêtrés dans les parties voisines des habitations, on n'aurait pas lieu d'être plus surpris de leur composition que de celle des matériaux salpêtrés de tout endroit habité ; si on se bornait encore à rechercher des efflorescences dans des endroits où les eaux pluviales peuvent amener des substances organiques, des parties plus élevées où se trouveraient des habitations ou des terres cultivées, on n'aurait encore aucune raison de chercher la cause de la

nitrification dans des conditions particulières et différentes de celles où cette opération s'effectue habituellement sous nos yeux ; aussi n'a-t-on pu expliquer par la présence de matières animales la formation de la portion de nitre trouvée par Lavoisier et Clouet au trou d'Authille.

Mais la même cause n'a pu donner lieu à la formation du salpêtre que l'on rencontre sur des roches éloignées des habitations, coupées à pic, présentant presque partout une concavité produite par l'enlèvement successif de couches de matériaux salpêtrés, et que leurs dispositions empêcheraient de retenir les eaux qui pouvaient affluer des terrains supérieurs.

C'est sur des parties qui présentent une semblable disposition que j'ai plus particulièrement porté mon attention. Ainsi j'ai recueilli des efflorescences et des portions de craie salpêtrée à une hauteur de 8 à 10 mètres sur des points où l'on ne parvient qu'avec peine au moyen d'échelles, et qui sont à la fois éloignées des habitations, placées dans une concavité, et ne supportent point de terre végétale.

Je puis citer en particulier quelques parties de craie à l'extrémité de Clachalose et avant d'arriver à Tripleval et la Roche-Fourchue, à une petite distance de ce dernier village.

Lorsque les salpêtriers ont transporté dans leurs ateliers la couche de craie enlevée aux parois du rocher, ils la traitent comme les matériaux obtenus des démolitions, le résidu de leurs opérations devient pour eux une nouvelle source de salpêtre qu'ils se procurent avec la plus grande facilité ; pour cela, ils gâchent avec de l'eau les

craies épuisées comme elles peuvent l'être par le lavage auquel on les soumet, et en forment, sans y ajouter aucune matière animale, des murs d'une longueur proportionnée à l'étendue de terrain qu'ils ont à leur disposition de 1^m,50 environ de hauteur, et d'une épaisseur de 60 à 70 centimètres. J'ai assisté à la construction de plusieurs de ces murs qui deviennent une nitrière féconde, suivant les circonstances atmosphériques dont j'examinerai plus tard l'influence.

Après un temps qui dépend entièrement de ces circonstances mêmes, et au plus tard après un mois, les murs se recouvrent d'efflorescences que l'on détache en attaquant une petite couche de craie, absolument comme si on opérait sur le rocher lui-même, et peu de temps après, on recommence la même opération jusqu'à ce que l'on ait détruit le mur pour en exploiter tous les matériaux.

C'est toujours dans la partie exposée au midi que les efflorescences se produisent avec beaucoup de rapidité; dans toutes celles qui sont situées au nord on n'en recueille qu'une faible proportion. Il y a toujours en pleine exploitation plusieurs de ces murs dont la durée dépend de la rapidité de la nitrification.

La craie n'a pas la même consistance et ne se divise pas de la même manière dans toute l'étendue du terrain que nous considérons; souvent elle ne peut être détachée que par le choc de la hachette et en petites couches minces; dans d'autres points elle se brise facilement par fragmens presque parallélipipédiques, comme certaines espèces de houilles, et dans ce cas, le salpêtrier se trouve obligé de lessiver une plus grande quantité de

matériaux pour obtenir le sel qu'il recherche ; mais ce n'est jamais à une profondeur de plus de 8 à 10 millimètres que le salpêtre existe, à moins que la craie ne présente des fissures, auquel cas ce sel se rencontre jusqu'à une profondeur de plusieurs centimètres.

Les craies que l'on exploite depuis Authille jusqu'à Tripleval se salpêtrent moins facilement que celles de Mousseau ; celles-ci sont généralement plus *grasses* que les premières.

Les habitans de ces divers villages ont construit dans beaucoup d'endroits des pigeonniers creusés dans la craie ; je citerai en particulier M. Guérin, salpêtrier à Tripleval ; d'après les idées généralement admises sur la nitrification, on devrait rencontrer du salpêtre en quantité infiniment plus considérable dans ces points que dans tous les autres ; cependant la différence est très peu marquée, ainsi que l'attestent tous les salpêtriers du pays.

La salpêtrisation ne s'opère pas avec la même rapidité dans toutes les années ; deux circonstances principales influent singulièrement sur l'activité avec laquelle elle se développe : la température et l'humidité.

Dans les saisons très chaudes et très sèches, la formation du nitre est peu abondante, on a peine à faire deux récoltes par an. Quand la saison a été froide et humide, la formation du nitre est encore moins considérable ; lorsque des pluies abondantes ont tombé pendant un assez long temps, la quantité de salpêtre que l'on peut recueillir est presque nulle ; il n'est pas nécessaire de s'étendre à cet égard.

Mais dans les saisons très chaudes et un peu humides,

la salpétrisation se produit rapidement, et des efflorescences nombreuses se font remarquer sur toute l'étendue des craies.

D'après M. Berzélius, les nitrières artificielles, qui sont assez répandues en Suède, sont placées dans une obscurité que l'on regarde comme indispensable pour la production du salpêtre ; j'ignore si des expériences positives ont démontré que cette condition est nécessaire, mais dans les craies nitrifiables dont je m'occupe, ce sont seulement les parties exposées au midi sur lesquelles on observe une production rapide de salpêtre et qui présentent de l'avantage dans leur exploitation.

Toutes les craies prises jusqu'à une profondeur beaucoup plus grande que celle où la salpétrisation s'est effectuée, renferment de petites quantités de sel marin que j'ai rencontrées aussi dans les craies de Meudon recueillies au fond de plusieurs carrières profondes. Ce sel s'effleurit peu à peu à la surface, et se trouve le plus ordinairement mêlé avec du salpêtre qui se forme à cette même surface.

Les craies renferment aussi des traces toujours sensibles de substances animales, comme l'a fait remarquer M. Gay-Lussac ; elles noircissent légèrement au feu et donnent un peu d'ammoniaque ; mais la quantité de substances organiques qu'elles contiennent ne peut rendre compte de la proportion de nitre qu'elles sont susceptibles de fournir.

Les trois salpétriers de La Roche-Guyon, de Clachalose et de Tripleval retirent, terme moyen par année, 3000 kilogrammes de nitre brut des craies qu'ils exploitent, abstraction faite de la quantité des sels qu'ils ob-

tiennent des matériaux provenant de démolitions; ils n'entaillent la roche qu'à 4 ou 5 millimètres de profondeur, et ce n'est que quand par sa nature la craie se détache en fragmens qu'ils sont forcés de traiter une plus grande quantité de matériaux. Les deux salpétriers de Mousseau en fabriquent environ 4,000 kilogr. sur une étendue beaucoup moins considérable.

En admettant que ces craies continssent une matière aussi azotée que le caséum, et renfermant 20 pour cent d'azote, en admettant aussi que cette matière fût entièrement sèche, et, ce qui serait bien peu probable, que tout l'azote de cette substance servît à former de l'acide nitrique, il faudrait qu'elle en renfermât plus de 1900 kil. pour donner naissance à l'acide nitrique nécessaire à la constitution du salpêtre qu'on extrait d'Authille à Tripleval.

Une observation semblable s'applique aux craies de Mousseau, avec cette seule différence qu'elles devraient encore renfermer plus de matières organiques, puisqu'elles fournissent une plus grande quantité de nitre que les précédentes.

Si l'on considère maintenant les circonstances qui accompagnent la formation du nitre dans les craies qui nous occupent, on doit être convaincu de l'impossibilité qu'elle soit due aux matières animales seulement; la reproduction de ce sel dans des lieux trop éloignés des habitations pour que les émanations organiques, quelque abondantes qu'on puisse les supposer, y concourent pour une grande partie, obligent à admettre que, sous l'influence du soleil du midi et d'une humidité convenable, les craies peuvent absorber les principes de l'air et déterminer la formation de l'acide nitrique.

Si, malgré l'absence presque entière des substances organiques dans les craies et l'éloignement des habitations, ce n'était que sur quelques points isolés que se produisît la nitrification, il serait possible que quelque cause particulière présidât à cette action remarquable ; mais depuis Authille jusqu'à Tripleval, sur une longueur de plus de deux lieues, à Mousseau, sur près d'une lieue, le même phénomène se présente près comme loin des habitations, à la partie inférieure comme dans les parties élevées de la craie, tant que son état de division la rend facilement perméable et que son exposition à l'ardeur du soleil du midi la place dans la condition la plus favorable à l'action qu'elle peut exercer sur l'atmosphère.

Une objection pourrait être faite relativement à l'absence du même phénomène dans une foule de localités où l'on rencontre la craie ; mais par un léger examen de ces localités et des dispositions que présentent les couches de craie, on se convaincra facilement de la différence d'action qu'on peut attendre de la part de cette substance.

Ce sont seulement les parties des bancs de craie qui sont coupés à pic, dépourvus de toute végétation et exposés à l'action directe du soleil du midi, sur lesquels se présente la nitrification ; là où des pentes même rapides permettent à la végétation de se montrer, la nitrification cesse, et cette remarque vient encore à l'appui de notre opinion sur la formation du salpêtre, puisque l'on pourrait supposer que les substances organiques renfermées dans la terre végétale ou qui y sont apportées par le fumage, quoiqu'il soit peu abondant, sont le principe de la nitrification. Ainsi aucune des causes qui

dans l'intérieur de nos habitations se réunissent pour procurer la formation du nitre, ne se rencontre dans les craies de La Roche-Guyon et des environs, et on retrouve, avec les simples conditions de division de la craie, d'exposition au soleil et d'humidité convenable, la formation de salpêtre dans toutes ces localités.

J'ai examiné un assez grand nombre de couches de craie dans divers lieux, aucunes ne présentent les mêmes dispositions que celles de La Roche-Guyon et des environs; la plupart du temps elles sont recouvertes plus ou moins par la végétation, ou exposées au nord, ou présentent des pentes assez douces. Dans la Champagne, comme à Meudon, comme sur les bords de la Seine, en aval de la partie qui nous occupe, il ne se trouve pas de couches de craie qui soient exposées à l'action de l'atmosphère dans des conditions aussi fovorables à la formation du nitre.

On ne pourrait y comparer que les tufeaux des environs de Tours, qui s'offrent dans une position assez analogue, et sur lesquels je me propose de réunir quelques notions qui me manquent encore.

Ces détails paraissent bien établir que des calcaires, dans un état de division convenable et exposés à l'action de l'atmosphère dans des conditions particulières, peuvent éprouver une altération qui les rende susceptibles de devenir une véritable mine de nitre, et ce fait me paraît assez important pour fixer l'attention des géologues, mais il ne suffirait pas pour prouver que les substances animales ne sont pas indispensables pour la nitrification, et l'expérience seule a droit de prononcer.

J'ai eu l'honneur de déposer à l'Académie, il y a trois

ans, les premiers résultats d'un travail qui confirme tout ce que l'examen des craies de La Roche-Guyon offre de remarquable sous ce rapport. Je les développerai dans un Mémoire que je soumettrai prochainement à son examen, et qui m'a conduit aux conséquences suivantes :

1° Que le carbonate de chaux ne renfermant aucune trace de matière organique peut se nitrifier sous la seule influence de l'air et de l'humidité ;

2° Que c'est par l'ammoniaque qu'elles produisent, que les substances azotées donnent naissance à l'acide nitrique.

Je n'ai voulu, dans la partie du Mémoire que je soumets aujourd'hui au jugement de l'Académie, m'occuper que de la formation naturelle du nitre dans les craies des environs de Paris; je traiterai la question chimique dans une autre partie.

Mémoire *sur l'Action mutuelle de l'Acide phosphorique et de l'alcool;*

Par M. J. Pelouze.

Les phénomènes remarquables qui accompagnent l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, et les nombreux produits qui résultent de cette action, ont été l'objet d'investigations tellement profondes, qu'on peut aujourd'hui comparer cette classe de phénomènes à tout ce que la chimie inorganique présente de plus net et de

plus précis. Toutefois les différens chimistes qui se sont occupés de l'éther ayant presqu'exclusivement employé l'acide sulfurique dans leurs expériences, il était important pour l'histoire générale de l'éthérification de ne pas s'arrêter à cette seule étude et d'examiner avec soin jusqu'où irait l'analogie d'action des autres acides minéraux dans leur contact avec l'alcool.

Les acides de cette classe susceptibles d'éthérifier l'alcool sont au nombre de quatre : ce sont les acides sulfurique, phosphorique, arsénique et fluo-borique.

Les premiers essais faits dans le but de transformer l'alcool en éther par le moyen de l'acide phosphorique ont été tentés sans succès par Scheèle, Lavoisier et les Académiciens de Dijon. Quelques années plus tard, Boudet jeune, pharmacien de Paris, publia dans le tome XL des *Annales de Chimie*, un Mémoire dans lequel il annonça une action réelle entre cet acide et l'alcool et la manifestation de la plupart des phénomènes qui accompagnent l'éthérification, mais le produit qu'il obtint étant mêlé d'une très grande quantité d'alcool, cette circonstance l'empêcha sans doute d'en reconnaître la nature, et il ne lui assigna pas les caractères d'un véritable éther.

Enfin, dans le courant de l'année 1807, parut une dissertation extrêmement remarquable de M. Boulay père, sur les éthers. Ce chimiste prouva d'une manière incontestable que les acides phosphorique et arsénique étaient susceptibles de transformer l'alcool en un éther jouissant de toutes les propriétés de celui obtenu avec l'acide sulfurique.

Fourcroy et Vauquelin, chargés par l'Académie des

Sciences d'examiner le travail de M. Boulay, en confirmèrent tous les résultats et admirent, comme lui, une identité parfaite entre ces deux corps.

Après la publication des remarques si singulières de Dabit relativement à un nouvel acide et à des sels nouveaux produits pendant l'éthérification, l'attention des chimistes ayant été vivement tournée vers cette nouvelle série de phénomènes, M. Lassaigne voulut s'assurer si les acides phosphorique et arsénique ne lui fourniraient pas quelques composés analogues à l'acide sulfovinique et aux sulfovinates. Il fit réagir de l'acide phosphorique sur l'alcool, satura la liqueur avec de la chaux, l'évapora ensuite et obtint un sel qui, par la calcination, fournissait de l'eau, de l'huile douce de vin, des gaz d'une odeur d'éther acétique, du charbon et du phosphate de chaux.

Le même sel décomposé par l'action combinée de l'acide nitrique et de la chaleur donna à M. Lassaigne un résidu blanc, insoluble dans l'eau et jouissant de toutes les propriétés du phosphate de chaux. Ce chimiste ne poussa pas plus loin ses recherches, qui étaient au reste suffisantes pour assimiler, comme il le fit, l'action de l'acide phosphorique sur l'alcool à celle de l'acide sulfurique. D'ailleurs, à l'époque où il les entreprit, les travaux si remarquables d'Hennell et de Sérullas, et ceux également importans de MM. Dumas et Boulay fils, n'étaient pas encore connus, et ce n'était certes pas avec un corps éthérifiant aussi difficilement l'alcool que le fait l'acide phosphorique, que M. Lassaigne pouvait espérer jeter quelque jour sur l'histoire alors si obscure de l'éthérification.

Les choses en étaient là, lorsque j'entrepris le travail que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie.

Je commençai d'abord par répéter les expériences de M. Boulay, et j'obtins, comme lui, des quantités notables d'éther en faisant réagir les acides phosphorique et arsénique sur l'alcool.

Je m'assurai ensuite qu'un mélange d'acide phosphorique et d'alcool concentrés, agité avec un excès d'eau de baryte, bouilli et filtré, précipitait abondamment par l'acide sulfurique. J'étudiai de plus près cette action, et je fus assez heureux pour isoler un nouvel acide et de nouveaux sels, que j'appellerai *acide phosphovinique* et *phosphovinates* pour me conformer à la nomenclature généralement adoptée pour l'acide sulfovinique et les sulfovinates.

L'action de l'acide phosphorique sur l'alcool varie avec le degré de concentration de ces deux corps, leurs quantités respectives et la température à laquelle on soumet leur mélange.

Lorsque l'acide a une densité égale ou inférieure à 1,2, il ne fait éprouver aucun genre d'altération à l'alcool, quel que soit d'ailleurs le degré de concentration de ce dernier.

Quand, au contraire, l'acide est très concentré, que sa consistance est celle d'un sirop épais et qu'on le chauffe dans cet état avec la cinquième partie de son poids d'alcool, une vive effervescence se manifeste, il se produit une grande quantité d'hydrogène per-carboné, de l'huile douce de vin ; la liqueur brunit fortement et laisse déposer du charbon sous forme de légers flocons noirs.

Si l'acide phosphorique et l'alcool, tous deux concentrés, sont mêlés en quantités égales ou à peu près égales en poids, un thermomètre plongé dans leur mélange s'élève bientôt jusqu'à 80 degrés. La liqueur soumise à une douce ébullition, répand une odeur éthérée très agréable, reste parfaitement incolore, et fournit, lorsqu'on la sature par le carbonate de baryte, une quantité notable de phosphovinate.

Il y a donc, comme on peut l'apercevoir déjà, une grande similitude d'action entre les acides phosphorique et sulfurique dans leur contact avec l'alcool, car non-seulement ces deux acides l'éthérifient ou ne l'éthérifient pas, suivant qu'ils sont concentrés ou affaiblis, mais encore la production de l'éther est intimement liée dans les deux cas à celle d'un acide particulier. Je reviendrai sur ce dernier point à la fin de mon Mémoire, et je passe directement à la préparation et aux propriétés de l'acide phosphovinique et des phosphovinates.

On fait un mélange de 100 grammes d'alcool à 95 degrés centésimaux et de 100 grammes d'acide phosphorique dont la consistance doit être celle d'un sirop très épais; on entretient ce mélange pendant quelques minutes à une température de 60 à 80 degrés; au bout de vingt-quatre heures, on l'étend de sept à huit fois son volume d'eau, on le neutralise par du carbonate de baryte réduit en poudre aussi fine que possible; on porte ensuite la liqueur à l'ébullition pour volatiliser l'excès d'alcool, on la laisse refroidir jusqu'à environ 70 degrés et on filtre. On obtient par le refroidissement un très beau sel blanc qui se dépose ordinairement sous forme de lames hexagonales.

C'est du phosphovinate de baryte.

Ce sel, une fois obtenu, peut servir facilement à la préparation des autres phosphovinates et de l'acide phosphovinique.

Voici quelles sont ses propriétés :

Il est blanc, sans odeur, d'une saveur désagréable, salée et amère en même temps, comme celle de tous les sels barytiques solubles. Exposé au contact de l'air, il s'y effleurit, mais avec une extrême lenteur. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther, qui le précipitent immédiatement de sa dissolution aqueuse.

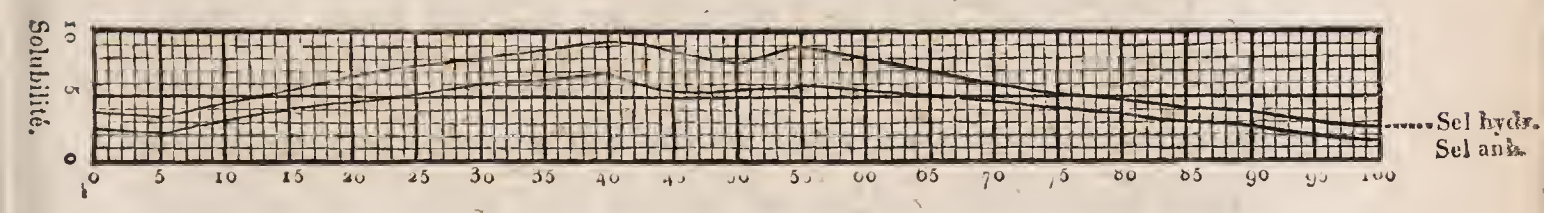
Sa solubilité dans l'eau est remarquable en ce qu'elle ne croît pas, comme celle de presque tous les autres corps, avec la température. Elle est à son *maximum* vers 40°. Au-dessus aussi bien qu'au-dessous de ce terme, elle en laisse précipiter. Voici d'ailleurs le tableau de cette solubilité :

100 parties d'eau en dissolvent à	0	3,40 parties.
100..........................	5°	3,30
100..........................	20°	6,72
100..........................	40°	9,36
100..........................	50°	7,96
100..........................	55°	8,89
100..........................	60°	8,08
100..........................	80°	4,49
100..........................	100°	2,80

Le sel qui se précipite à 100° de sa dissolution aqueuse n'est pas anhydre. Il contient la même quantité d'eau que celui qui a cristallisé à la température ordinaire.

La courbe de solubilité de ce sel est représentée ci-dessous.

En prenant pour *abcisses* les températures, pour *ordonnées* les quantités de sel dissous, on est arrivé à la représentation graphique des courbes de solubilité du phosphovinate de baryte hydraté et anhydre. L'irrégularité de ces courbes n'a pas permis de substituer aux recherches directes de l'expérience l'usage d'une équation simple qui permît de déduire immédiatement d'une température connue la solubilité correspondante.



Soumis à l'action de la chaleur, le phosphovinate de baryte perd son eau de cristallisation qui constitue les 30 centièmes de son poids, et prend l'aspect brillant de la nacre de perle. Il ne commence à se décomposer que peu au-dessous du rouge obscur, et donne alors de l'eau, des gaz hydrogènes carbonés, des traces à peine sensibles d'alcool et d'éther, et un résidu consistant en un mélange de phosphate neutre de baryte et de charbon très divisé. Il y a absence complète d'huile douce de vin et d'hydrogène phosphoré.

Le phosphovinate de baryte cristallise sous différentes formes qui sont toutes dérivées d'un prisme très court, à bases rhomboïdales.

Si le phosphovinate de baryte était un sel neutre comme le sulfovinate, il fournirait par la calcination, soit du phosphore, soit du gaz hydrogène phosphoré, parce qu'alors il s'établirait une réaction entre les élé-

mens de l'alcool et l'excès d'acide du sel devenu biphosphate de baryte, mais il n'en est pas ainsi à cause de la nature basique du sel dans lequel il ne se trouve qu'une quantité de baryte exactement nécessaire pour produire un phosphate neutre avec la totalité de l'acide phosphorique. L'eau versée sur le résidu noir n'en extrait aucune matière soluble; elle n'affecte en aucune manière les papiers réactifs, et on ne remarque aucun dégagement d'hydrogène phosphoré, ce qui constate l'absence du phosphure de baryum dans le résidu.

L'acide nitrique mis en contact à froid avec le phosphovinate de baryte le rend opalin. Il y a formation d'acide phosphovinique et de nitrate de baryte qu'on peut facilement isoler au moyen de l'alcool, dans lequel ce sel est insoluble.

Le même phosphovinate, desséché et chauffé avec du carbonate de potasse, ne donne pas d'alcool comme le fait le sulfovinate de la même base, d'après MM. Wöhler et Liebig. Le mélange ne se détruit et ne commence à noircir qu'un peu avant le rouge obscur, sans que la présence du carbonate de potasse entre pour quelque chose dans le phénomène.

Les sels suivans : chlorure de manganèse, protochlorure et per-chlorure de fer, chlorure de nickel, chlorure de platine, chlorure de cuivre, d'or, ne sont pas précipités de leur dissolution aqueuse par le phosphovinate de baryte, mais il forme au contraire des précipités plus ou moins abondans dans les sels d'étain au *minimum*, dans les sels mercuriels, les sels d'argent, de plomb et de chaux.

Tous les phosphovinates ainsi préparés par double

décomposition se dissolvent dans les acides affaiblis.

Ceux qui sont solubles, tels que ceux de potasse, de soude, d'ammoniaque et de magnésie, s'obtiennent très facilement en décomposant par le phosphovinate de baryte les sulfates de ces diverses bases.

Le sulfovinate de potasse cristallise avec beaucoup de peine et trop confusément pour qu'il m'ait été possible de déterminer les formes qu'il affecte. Il est très déliquescent et fusible dans son eau de cristallisation.

J'en dirai autant de celui de soude.

Celui de chaux contient 4 atomes d'eau de cristallisation. Il est très peu soluble et se précipite sous formes de petites lamelles extrêmement brillantes et micacées, lorsqu'on verse du phosphovinate de baryte dans du nitrate ou du muriate de chaux. Il se dissout facilement dans l'eau acidulée par le vinaigre ou par l'acide phosphovinique.

Le phosphovinate de strontiane cristallise difficilement. Comme celui de baryte, il est beaucoup moins soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau tiède. Il contient de l'eau de cristallisation dont la quantité n'a pas été déterminée. L'alcool le précipite de sa dissolution aqueuse.

Le phosphovinate d'argent ressemble beaucoup, quant à son aspect et à son peu de solubilité, à celui de chaux, et s'obtient facilement par double décomposition avec le nitrate d'argent et le phosphovinate de baryte. Il contient de l'eau de cristallisation.

Celui de plomb est le plus insoluble de tous et se précipite à l'état anhydre.

De tous ces sels, je n'en ai soumis que deux à l'analyse ; savoir, celui de baryte et celui de plomb.

5g,908 de phosphovinate de baryte cristallisé, desséchés à 120°, ont été réduits à 4,126.

1,775 ont perdu (2e expérience) 0,550 d'eau.

La moyenne donne 30,575 eau,
69,425 sel sec.

100,000

5g,000 de sel sec, décomposés par l'acide nitrique et calcinés au rouge dans un creuset de platine, ont fourni 4,140 de phosphate de baryte.

D'une autre part, 5 autres grammes du même phosphovinate desséché, dissous dans l'eau et précipités par l'acide sulfurique, ont donné 4,308 de sulfate de baryte.

Les nombres 4,140 et 4,308 étant entre eux, jusqu'à la dernière décimale, comme le poids de 1 atome de phosphate neutre de baryte est à celui de 2 atomes de sulfate de la même base, il s'ensuit que dans le phosphovinate de baryte l'acide phosphorique et la baryte se trouvent en proportions exactement convenables pour produire un phosphate neutre.

L'analyse de la matière organique du sel a été faite avec l'excellent appareil du docteur Liebig. Elle est d'une exécution infiniment plus facile que celle du sulfovinate de baryte, qui se mêle mal avec l'oxide de cuivre, forme pâte avec lui et donne toujours, quoi qu'on fasse, de l'acide sulfureux. J'ai répété ces analyses un grand nombre de fois, et toujours j'ai obtenu des résultats satisfaisans.

	Sel sec.	Acide carbonique.	Eau.
1°	1,956	0,639	0,390
2°	3,000	1,002	0,619
3°	3,244	1,085	0,673

La moyenne donne 9,166 de carbone et 2,266 d'hydrogène pour 100 de phosphovinate.

Ce sel est donc formé de :

82,800	phosphate neutre de baryte,
9,166	carbone,
2,266	hydrogène,
5,768	oxigène.
100,000	

Ces nombres traduits en atomes donnent,

$$2BaO$$
$$Ph^2O^5$$
$$H^{12,35}$$
$$C^{4,06}$$
$$O^{1,95}$$

et se rapprochent, autant qu'on peut le désirer, de la formule : $2BaO+Ph^2O^5+12H+4C+2O$.

$(H^4C^2+H^2O)$ représentant l'atome d'alcool, le phosphovinate de baryte pourra être considéré comme un sel sesqui-basique, dans lequel 1 atome d'acide phosphorique sera saturé par 2 atomes de baryte et par 2 atomes d'alcool.

Quant à son eau de cristallisation, il en contient 12

atomes, d'après les deux expériences rapportées plus haut.

Le phosphovinate de baryte sec a donc la formule suivante :

$$2BaO + 2(H^4C^2 + H^2O) + Ph^2O^5$$

et le même sel hydraté =

$$2BaO + 2(H^4C^2 + H^2O) + Ph^2O^5 + 12H^2O.$$

L'analyse du phosphovinate de plomb a été exécutée par les mêmes procédés.

5 gr. ont donné : phosphate neutre de plomb = 3,314
1° 4 gr. *id.* acide carbon. = 1,135. Eau = 0,665
2° 4 gr. *id.* acide carbon. = 1,118. Eau = 0,648

Ces expériences conduisent à la composition suivante :

$$2PhO + 2(H^4C^2 + H^2O) + Ph^2O^5.$$

Ainsi les phosphovinates sont des sels doubles dans lesquels 2 atomes de base inorganique et 2 atomes d'alcool sont combinés avec l'atome d'acide phosphorique.

2 atomes d'alcool équivalant à 1 atome d'un oxide inorganique, l'acide phosphorique doit en exiger le double, c'est-à-dire 4 atomes pour former un sel neutre, d'où il suit qu'en supposant que l'alcool entre comme base dans les phosphovinates et y joue le rôle de corps électro-positif, ces sels devront être considérés comme

sesqui-basiques, et l'acide qu'ils renferment comme un bi-phosphate d'alcool dont la formule est :

$$2(H^4C^2+H^2O)+Ph^2O^5.$$

Cet acide s'obtient par un procédé analogue à celui de l'acide sulfovinique.

On dissout le phosphovinate de baryte dans l'eau et on y verse peu à peu de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. On filtre et on évapore la liqueur d'abord à feu nu, puis dans le vide à côté d'un vase rempli d'acide sulfurique. On obtient un liquide qui, amené à la consistance d'une huile épaisse, refuse de se concentrer davantage, mais toutefois ne se décompose pas à la température ordinaire dans le vide, comme le fait l'acide sulfovinique.

On peut également se procurer cet acide en décomposant le phosphovinate de plomb par l'hydrogène sulfuré.

C'est un corps d'une saveur mordicante et très acide, sans odeur, sans couleur, d'une consistance oléagineuse, rougissant fortement la couleur bleue du tournesol, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther, susceptible de résister parfaitement à une ébullition prolongée lorsqu'il est dissous dans plusieurs fois son volume d'eau, se décomposant au contraire à cette même température, lorsqu'il est à son *maximum* de concentration, donnant d'abord un mélange d'éther et d'alcool, puis des hydrogènes carbonés, des traces d'huile douce de vin et un résidu d'acide phosphorique mêlé de charbon.

Il ne m'a pas été possible d'obtenir à l'état solide une assez grande quantité d'acide phosphovinique pour le

soumettre à l'analyse. Il se forme toutefois des cristaux dans celui qui est très concentré, et on en voit se précipiter sous forme de petits cristaux très brillans au soleil. Un froid de 22° n'en augmente pas le nombre.

L'acide phosphovinique coagule l'albumine, soit qu'il provienne de la réaction de l'acide phosphorique ordinaire sur l'alcool, soit qu'il ait été produit par l'acide phosphorique préalablement calciné au rouge. Je n'ai pu remarquer la plus légère différence, soit dans les propriétés, soit dans la composition de l'acide phosphovinique et des phosphovinates préparés avec les acides phosphorique et paraphosphorique. L'acide phosphorique retiré des sels que je pensais d'abord être des paraphosphovinates, neutralisé par la potasse et traité par le nitrate d'argent m'a constamment donné un précipité jaune; ce qui me porte à croire que l'acide paraphosphorique n'est pas susceptible de former des sels doubles avec les bases inorganiques et l'alcool, et qu'en réagissant sur ce dernier corps, sa propriété isomérique l'abandonne. Cependant la chose est trop délicate pour que j'ose regarder cette opinion comme l'expression de la vérité.

L'acide phosphovinique étendu d'eau et mis en contact à froid avec du zinc et du fer, donne lieu à un dégagement abondant de gaz hydrogène et à la formation d'un phosphovinate de protoxide de fer ou de zinc. Il dégage l'acide carbonique de tous les carbonates et forme avec leurs oxides des sels dont la plupart sont solubles.

L'acide sulfurique et l'eau de baryte ne troublent pas la dissolution aqueuse.

Curieux de savoir si l'acide phosphovinique se pro-

duit en aussi grande quantité à froid qu'à chaud, et combien il s'en forme pour un poids déterminé d'acide phosphorique, j'ai fait les expériences suivantes dont l'idée m'a été suggérée par la lecture du beau Mémoire d'Hennell sur l'éther sulfurique.

10 grammes d'acide phosphorique très concentré ont été dissous dans l'eau, 10 autres grammes l'ont été dans un poids égal d'alcool à 95° centésimaux, et le mélange a été abandonné à lui-même dans un bain de glace pendant 24 heures. Enfin 10 grammes du même acide ont été soumis pendant quelques minutes à l'ébullition avec leur poids du même alcool.

La 1re liqueur	a donné	21g,8	de phosphate de baryte,
La 2e	*id.*	15,0	*id.*
La 3e	*id.*	14,8	*id.*

Ces expériences prouvent qu'en réagissant sur l'alcool, le quart environ de l'acide phosphorique employé se convertit en acide phosphovinique, et que cette transformation qui a lieu à froid n'est pas sensiblement modifiée par l'ébullition du mélange. Elles prouvent également que la décomposition de l'acide phosphovinique est beaucoup plus difficile à opérer que celle de l'acide sulfovinique.

C'est à cette circonstance qu'on doit rapporter la production si peu abondante d'éther, lorsqu'on fait réagir l'acide phosphorique sur l'alcool et non pas, comme on le croyait, à l'inertie de l'acide phosphorique sur ce liquide, puisque, même à la température de la glace fondante, le contact de ces deux corps détermine la formation d'une grande quantité d'acide phosphovinique.

Quelques-uns des faits relatés dans ce Mémoire doivent apporter, si je ne m'abuse, une modification dans la théorie de l'éthérification, telle que l'ont donnée Hennell et Sérullas. Ils sont également en opposition, au moins pour quelques points, avec les vues d'ailleurs si ingénieuses de MM. Dumas et Boulay fils, relativement au rôle que joue le gaz oléfiant dans les composés dont il fait partie.

D'après ces deux derniers chimistes, le gaz hydrogène bi-carboné doit être considéré comme possédant véritablement le caractère alcalin, et ses combinaisons doivent être assimilées à celles de l'ammoniaque avec laquelle son analogie est, pour ainsi dire, parfaite.

Voici d'ailleurs comment ils s'expriment dans leur Mémoire (1) :

« Le sel que nous avons obtenu en traitant l'éther « oxalique par l'ammoniaque contient 2 vol. d'ammo- « niaque et 2 vol. de gaz hydrogène bi-carboné qu'il « faudrait pour compléter l'oxalate neutre d'ammo- « niaque. L'hydrogène bi-carboné a donc la même ca- « pacité de saturation que l'ammoniaque. »

« Dans l'éther hydrochlorique et hydriodique, 1 vol. « de gaz acide est saturé par 1 vol. de gaz hydrogène « bi-carboné, de même que dans les hydrochlorate et « hydriodate neutres d'ammoniaque, l'acide et la base « se trouvent combinés volume à volume. La capacité « de saturation est encore ici la même. »

« Un atome des acides hyponitreux, acétique, ben- « zoïque, oxalique, sature 4 volumes d'ammoniaque.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVII, p. 42.

« Or, dans les éthers formés par ces acides, 1 atome de « chacun d'eux sature aussi exactement 4 volumes « d'hydrogène per-carboné. La capacité de saturation se « retrouve encore dans cette circonstance. »

« Enfin dans les sulfovinates, 1 at. d'acide sulfurique « est exactement saturé par 4 vol. d'hydrogène per- « carboné, comme il le serait par 4 vol. d'ammo- « niaque. »

« L'ammoniaque et l'hydrogène carboné, en se com- « binant avec les hydracides, forment des combinaisons « anhydres, et avec les oxacides des sels hydratés ou des « éthers hydratés, c'est-à-dire des combinaisons d'hydro- « gène bi-carboné, d'acide et d'eau, dans lesquels la satu- « ration de l'acide est complète. »

Une discussion aussi approfondie et aussi sévèrement déduite d'un grand nombre de faits ne pouvait manquer d'entraîner la conviction des chimistes, car jamais analogie plus parfaite n'avait été démontrée entre deux corps quelconques ; mais quatre ans après la publication du Mémoire de MM. Dumas et Boulay parut une analyse du sulfovinate de baryte par MM. Wöhler et Liebig (1), analyse dont le résultat conduisit les auteurs à considérer ce sel, non pas comme un sulfate double de baryte et d'éther, mais bien comme un sulfate double de baryte et d'alcool dont la formule est :

$$2SO^3 + BaO + 2(H^4C^2 + H^2O).$$

Partant, l'acide sulfovinique devait être :

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVII, p. 421.

$$2SO^3+2(H^4C^2+H^2O)$$

c'est-à-dire un bi-sulfate d'alcool.

Cependant la facilité extrême avec laquelle se décomposent les sulfovinates, l'incertitude qui devait toujours rester sur leur état de dessication, ne permettaient pas encore d'asseoir irrévocablement une opinion sur la véritable nature des sulfovinates et sur le rôle que joue leur acide dans les phénomènes de l'éthérification.

La grande stabilité des phosphovinates, la haute température à laquelle on peut les soumettre sans les décomposer (ils résistent parfaitement là où le bois, l'amidon, l'acide tartrique brûlent), ne permettent pas de conserver le moindre doute sur la parfaite dessication de ces sels, et comme l'analyse présente toujours le gaz hydrogène per-carboné et l'eau dans les rapports qui constituent précisément l'alcool, que deux d'entre eux, celui de plomb et celui de baryte, chauffés à plus de deux cents degrés dans le vide ne perdent rien de leur poids et donnent encore après l'application de cette température élevée, les élémens de l'alcool, il devient extrêmement probable, pour ne pas dire certain, que l'alcool existe tout formé dans ces sels.

Si cela est, l'analogie entre le gaz ammoniac et le gaz oléfiant cesse d'être aussi complète qu'elle paraissait l'être d'abord, puisque, pour conserver cette analogie, il faudrait admettre, chose peu vraisemblable, que la même base, l'hydrogène bi-carboné, sature les acides de trois manières différentes : tantôt à l'état anhydre, comme dans les éthers formés par les hydracides, tantôt avec la proportion d'eau qui constitue l'éther sulfurique,

comme dans les éthers végétaux, tantôt enfin avec le double de cette eau dans les sulfovinates et les phosphovinates. Toutefois l'observation de MM. Dumas et Boulay qu'un atome d'acide sulfurique et en général 1 atome d'un acide quelconque (j'en excepte les acides phosphorique et arsénique dont la saturation suit une loi différente de celle des autres acides) est exactement neutralisé par 4 volumes de gaz oléfiant et par 4 volumes de gaz ammoniaque. Cette observation, dis-je, qui est celle à laquelle les chimistes que j'ai cités ont attaché le plus d'importance, loin d'être infirmée par l'analyse des phosphovinates, en a acquis au contraire un nouveau degré de certitude.

Quoi qu'il en soit, relativement à la véritable nature des phosphovinates, et en définitive tout ce qu'on peut dire à cet égard se réduit à un jeu de mots; la seule chose incontestable, c'est qu'un phosphovinate se compose d'un métal, de phosphore, d'oxigène, d'hydrogène et de carbone dans les proportions qui constituent un phosphate neutre et de l'alcool; il s'ensuit naturellement que la théorie de l'éthérification, telle qu'elle est admise aujourd'hui, ne peut être soutenue sans une notable modification.

Cette théorie consiste, comme on sait, à admettre que l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool donne lieu à un composé de ce corps et des élémens de l'éther, et que par l'ébullition l'éther quitte l'acide avec lequel il était combiné, devient libre et se dégage. Mais si d'une part l'acide sulfovinique est un bi-sulfate d'alcool, comme l'indique l'analyse de MM. Liebig et Wölher, si d'une autre part l'acide phosphovinique a réellement

la composition que je lui ai trouvée, il est clair que ces deux acides, avant de produire de l'éther, doivent subir une modification telle que la moitié de l'eau de l'alcool qu'ils renferment se porte sur l'acide sulfurique et sur l'acide phosphorique, tandis qu'ainsi privé de cette eau, l'alcool passe à l'état d'éther.

Si l'acide phosphorique éthérifie moins bien que l'acide sulfurique, ce n'est pas qu'il se combine plus difficilement que ce dernier avec l'alcool, car on a vu la combinaison s'opérer à froid, mais cela tient à ce que l'acide phosphovinique résiste beaucoup plus à la décomposition que l'acide sulfovinique.

On pourrait objecter contre cette théorie que le contact de l'acide sulfurique avec l'éther donne naissance à de l'acide sulfovinique; mais en y réfléchissant, on s'apercevrait bien vite du peu de fondement de cette objection et de la facilité avec laquelle on pourrait la lever.

Les éthers végétaux sont des composés d'éther sulfurique et d'acides, comme le font voir clairement les expériences de MM. Dumas et Boulay. Quand on les met en contact avec des alcalis, on obtient non pas de l'éther, mais bien de l'alcool. Il faut admettre que la même chose se passe ici, c'est-à-dire que l'acide cède son eau à l'éther pour produire de l'alcool qui se combine ensuite avec l'acide sulfurique ou avec l'acide phosphorique, car cela a lieu également avec ce dernier.

En faveur de cette manière de voir, je citerai la difficulté beaucoup plus grande qu'on éprouve à obtenir les acides sulfovinique et phosphovinique avec l'éther qu'avec l'alcool. C'est sans doute que dans ce dernier cas, la combinaison pouvant se faire immédiatement, n'a pas

d'entraves à éprouver, tandis qu'avec l'éther il y a une force à vaincre.

Les choses devraient se passer inversement si l'éther même faisait partie de ces acides.

En résumé, les expériences consignées dans ce Mémoire conduisent aux conclusions suivantes :

1° L'acide phosphorique, en réagissant sur l'alcool, donne naissance à un nouveau composé, l'acide phosphovinique, formé de 1 atome d'acide phosphorique et de 2 atomes d'alcool.

2° Cet acide forme avec les différens oxides des sels très stables devant être considérés comme des phosphates sesqui-basiques dans lesquels l'alcool entre comme partie constituante et qui sont formés d'un atome de phosphate neutre métallique et de 2 atomes d'alcool.

3° La théorie de l'éthérification doit être modifiée de la manière suivante :

Les acides sulfurique et phosphorique en contact avec l'alcool, se combinent directement avec lui, forment un bi-sulfate ou un bi-phosphate d'alcool, qui soumis à l'action de la chaleur se décompose en eau, en acide sulfurique ou phosphorique et en éther.

SUR *un Caractère optique à l'aide duquel on reconnaît immédiatement les Sucs végétaux qui peuvent donner du sucre analogue au sucre de cannes, et ceux qui ne peuvent donner que du sucre semblable au sucre de raisin ;*

PAR M. BIOT.

Dans le Mémoire sur la polarisation circulaire que j'ai présenté dernièrement à l'Académie, j'ai annoncé la singulière propriété que le sucre de raisin possède de faire tourner les plans de polarisation des rayons lumineux vers la gauche tant qu'il n'a pas pris l'état solide, et de les tourner constamment vers la droite une fois qu'il a été solidifié, nonobstant la liquidité qu'on peut lui rendre alors en le dissolvant dans l'eau ou dans l'alcool.

Divers indices m'avaient fait présumer qu'un tel changement brusque d'état moléculaire n'aurait pas lieu dans la solidification du sucre de cannes ; en sorte qu'il tournerait les plans de polarisation vers la droite dans les sucs végétaux où il existe, avant comme après sa solidification. Cette induction a été pleinement confirmée par l'expérience.

Le suc de la betterave produit déjà la rotation vers la droite, dès le moment où on l'exprime ; et il conserve constamment ce sens d'action dans tous les degrés de condensation qu'on peut lui donner, en y comprenant l'état solide.

Il en est de même des sucs naturellement exprimés du panais, du navet et de la carotte, dans lesquels aussi les chimistes ont depuis long-temps constaté l'existence du sucre de cannes en plus ou moins grande proportion.

Enfin l'on sait que M. Wittstock, chimiste allemand, a annoncé l'existence de ce même sucre dans la guimauve. MM. Boutron et Pelouze ayant entrepris en commun un travail sur cette racine, en ont extrait, en effet, par la seule action de l'eau froide, un sirop sucré, dont ils ont désiré connaître le sens de rotation. Ils l'ont observé avec moi, et ce sens s'est pareillement trouvé dirigé vers la droite, ce qui associe le produit dont il s'agit au sucre de cannes, conformément à l'annonce de M. Wittstock, en le séparant du sucre de raisin.

Il devient donc certain que l'inversion d'état au moment de la solidification est propre à cette espèce particulière de sucre, soit qu'on le retire du raisin, des pommes, des poires, ou des autres végétaux en très grand nombre qui le peuvent donner; et ainsi la rotation vers la gauche dans un suc végétal annoncera la possibilité de sa présence, tandis que la rotation vers la droite indiquera la possibilité de la présence du sucre de cannes. Ces deux phénomènes seront d'ailleurs, comme nous le disons, des caractères de possibilité, non de certitude, puisque la rotation vers la droite ou vers la gauche peut être opérée par beaucoup d'autres substances différentes des matières sucrées; mais ils feront du moins connaître quelle espèce de sucre on doit chercher dans chaque suc végétal, d'après le sens de son pouvoir de rotation.

Indépendamment de ce résultat, les expériences que

je viens de rapporter m'ont offert plusieurs autres phénomènes qui peuvent intéresser les chimistes, les fabricans de sucre et les agriculteurs. Je les détaillerai brièvement.

C'est le suc du panais cultivé (*pastinaca sativa*) qui me les a fait apercevoir. Ce suc, immédiatement exprimé par la pression de la racine réduite en pulpe par la râpe, est gluant et visqueux, comme celui de la guimauve. Néanmoins, quand on essaie de le filtrer à travers un filtre de papier gris, il passe en partie, et donne un liquide limpide d'une couleur jaunâtre. Ce liquide observé dans un tube de 160 millimètres de longueur paraît orangé rougeâtre très foncé, et produit une rotation vers la droite égale à 3°,25, ce qui donne 2°,72 pour la rotation du rouge extrême. Une semblable déviation représente seulement trois pour cent de sucre de cannes dissous dans la liqueur (1). Or les chimistes qui

---

(1) Comme j'aurai plus d'une fois besoin de reproduire ce genre d'induction, il est nécessaire de faire connaître le principe sur lequel elle repose.

Dans le mémoire sur la polarisation circulaire, dont celui ci offre une application, j'ai mesuré immédiatement la rotation imprimée aux plans de polarisation des rayons lumineux, par plusieurs dissolutions de sucre de cannes dans l'eau distillée, que j'avais dosées en proportions connues de poids. Avec ces élémens, et la densité aussi observée des dissolutions, j'ai calculé, d'après les principes théoriques développés dans mon mémoire, le pouvoir moléculaire de rotation absolu du sucre de cannes, sous une épaisseur d'un millimètre, et pour une densité supposée égale à l'unité; et de là, tout autre dissolution de ce même sucre étant donnée, avec ses densités et ses proportions, je puis conclure l'arc de rotation qu'elle imprime à chaque espèce

ont analysé le suc du panais en ont annoncé bien davantage. De là je dus conclure que la portion la moins

---

de rayon simple. C'est ainsi que j'ai formé le tableau suivant où les densités des dissolutions sont déduites, par interpolation, de celles que j'ai observées. Les calculs sont faits pour l'espèce particulière de rayons rouges, voisins du rouge extrême, qui se transmettent à travers le verre rouge teint par le protoxide de cuivre. Cette sorte de verre est celle que les physiciens emploient généralement dans les recherches optiques pour obtenir par transmission des rayons colorifiques exactement comparables entre eux.

Tableau des rotations imprimées au plan de polarisation d'un même rayon rouge par diverses proportions de sucre de cannes, dissoutes dans l'eau distillée, et observées à travers une même épaisseur de 160 *millimètres.*

Proportion de sucre candi dans l'unité de poids de la dissolution.	Densité de la dissolution, celle de l'eau distillée étant 1.	Arc de rotation décrit par le plan de polarisation du rayon rouge à travers une épaisseur de 160 mm.
0,01	1,004	0°,888
0,02	1,008	1 ,783
0,03	1,012	2 ,684
0,04	1,016	3 ,593
0,05	1,020	4 ,509
0,06	1,024	5 ,432
0,07	1,028	6 ,363
0,08	1,032	7 ,300
0,09	1,036	8 ,244
0,10	1,040	9 ,196
0,11	1,045	10 ,153
0,12	1,049	11 ,128
0,13	1,053	12 ,104
0,14	1,057	13 ,087
0,15	1,062	14 ,079
0,25	1,105	24 ,413
0,50	1,231	54 ,450
0,65	1,311	75 ,394

chargée passait seule à travers le filtre, tandis que le reste demeurait engagé dans le fluide visqueux, auquel peut-être une certaine quantité d'albumine végétale communiquait sa viscosité. Je fis bouillir un instant le suc pour coaguler cette albumine; et en effet il s'en sépara aussitôt une écume que je retirai, après quoi la liqueur devint immédiatement limpide, filtra parfaitement claire, et, observée dans le même tube de 160 millimètres, me donna une rotation toujours vers la droite, mais cette fois de 13°,20 pour le rouge extrême, ce qui répondrait à une proportion non plus de 3, mais de 14 pour 100 de sucre de cannes dissous dans l'eau.

Une telle quantité excédait ce que M. Drapier, l'au-

Les arcs de rotation sont exprimés en degrés sexagésimaux et fractions décimales de ces degrés. Les trois dernières lignes expriment les proportions sur lesquelles les observations de rotation et de densité ont été faites. Les rotations qui y correspondent sont déduites du résultat moyen observé. Les autres densités sont déduites d'interpolations indiquées par les trois dernières; et ce seul élément étant ainsi obtenu, le reste s'obtient par un calcul rigoureux. Le peu d'influence des variations de la densité sur l'arc de rotation dans les proportions très faibles, me fait présumer que ce tableau ne s'écartera sensiblement de la vérité dans aucune de ses parties. En le consultant on verra tout de suite la proportion du sucre de cannes qui correspond à chaque rotation observée, cette rotation étant supposée produite par une solution aqueuse. Il est évident que la colonne des densités n'est applicable qu'avec cette restriction. On peut juger, d'après ce tableau même, que la rotation produite par 1 pour 100 de sucre ne pourrait échapper à l'observation optique, même en bornant l'épaisseur à 160 millimètres, comme le supposent les arcs calculés.

teur généralement cité de ces analyses, annonçait avoir trouvé de sucre dans le suc du panais, et il n'est pas certain que tout celui qu'il y a trouvé fût du sucre de cannes incristallisable. Je soupçonnai alors qu'une partie de cet effet pouvait avoir été produite par le développement de la substance que M. Persoz et moi avons nommée la dextrine, laquelle constitue l'intérieur des grains de fécule, dont elle aurait été ici dégagée par l'ébullition; d'autant qu'il existe dans le suc du panais une quantité fort considérable d'acide libre avec lequel elle se trouverait naturellement en présence, ce qui pourrait contribuer à la dégager de ses enveloppes, comme il arrive lorsque l'on met la fécule de pommes de terre en contact avec l'acide sulfurique étendu. Guidé par cette analogie, je cherchai la dextrine dans ce suc par ses caractères chimiques propres, c'est-à-dire en la précipitant par l'alcool, l'isolant par des lavages réitérés à l'aide de ce fluide, puis la dissolvant dans l'eau, et observant sa rotation. Car les deux premiers caractères lui sont communs avec les gommes naturelles, mais le dernier l'en sépare; les gommes déviant les plans de polarisation vers la gauche, au lieu que la dextrine les tourne vers la droite avec une grande énergie. Ce fut en effet dans ce dernier sens, vers la droite, que se trouva agir le précipité que j'avais isolé, et que je constatai ainsi être de la dextrine, aucune substance jusqu'ici connue n'offrant la réunion des caractères physiques et chimiques que je viens de lui attribuer. Au reste, je ne prétends pas affirmer que cette substance fût rigoureusement identique avec celle que contient la fécule de pommes de terre : cette identité est un point important de l'organisation

végétale que je me propose d'examiner ultérieurement.

Ceci expliquait le grand accroissement de force rotatoire que la liqueur avait pris quand cette substance avait été mise à nu ; mais en outre, comme elle se trouve dans le suc de panais en contact avec un acide, l'ébullition prolongée doit naturellement la convertir en sirop sucré, comme il arrive d'après les expériences que nous avons faites, M. Persoz et moi, lorsque l'on fait bouillir la dextrine avec de l'acide sulfurique étendu. Maintenant, que ce sirop doive se solidifier en sucre cristallisable ou incristallisable, soit par sa nature propre, soit par l'influence du sucre de cannes qui s'y trouve mêlé, c'est ce que nous ne saurions dire encore. Il est toutefois bien probable que le résultat sera un mélange des deux sucres cristallisés et non cristallisés.

Le suc de la carotte blanche m'a présenté des effets analogues. Ce suc, après avoir été exprimé par la pression à froid, a été divisé en deux parts, dont la première a été simplement filtrée à travers un papier blanc sans être chauffée, et l'autre a été filtrée de même, mais après avoir été portée un instant à l'ébullition. De celle-ci, il s'est dégagé, comme du suc de panais, une écume albumineuse en quantité très notable, que l'on a enlevée de même avant le filtrage. La portion ainsi bouillie a produit une rotation vers la droite exactement double de celle qui n'avait pas subi l'ébullition, et son intensité absolue répondait à une proportion de quatre pour cent de sucre de cannes. Mais la liqueur traitée par l'alcool donnait un précipité considérable qui se redissolvait ensuite instantanément dans l'eau, comme fait la dextrine, ce qui me sembla expliquer suffisamment l'accroissement

subit de la rotation après que l'ébullition avait eu lieu. Toutefois je n'ai pas ici, comme pour le panais, observé directement la rotation de ce précipité, et je n'en ai jugé que par l'accroissement d'énergie que son développement avait imprimé au liquide. Je n'oserais donc pas affirmer positivement que ce précipité fût de la dextrine, quoique cette conséquence soit infiniment vraisemblable.

Le suc du navet offre des phénomènes analogues. Lorsqu'on l'a exprimé par la simple pression et qu'on le filtre à travers le papier, la portion qui passe n'exerce aucune rotation appréciable dans un tube de 160 millimètres ; mais si on le fait bouillir avec la pulpe, on obtient ainsi une liqueur qui tourne les plans de polarisation vers la droite, conformément à la nature du sucre de cannes que l'on dit y exister.

Ces observations me conduisaient nécessairement à soumettre le suc de betteraves aux mêmes épreuves, car la connaissance des moindres propriétés de ce suc, et surtout son mélange avec des matières susceptibles de donner du sucre incristallisable, sont d'une extrême importance pour les fabricans. A la vérité, on a sur cet objet une expérience très délicate qui semble prouver que le suc de betteraves ne contient point de sucre incristallisable, mais qu'il y existe seulement du sucre de cannes dans la proportion d'environ dix pour cent du poids de la racine. Cette expérience a été faite par un jeune chimiste dont les recherches portent l'empreinte d'exactitude et de finesse qu'il a acquises à l'école d'un de nos plus grands maîtres, que ces qualités désigneront suffisamment. M. Pelouze, car c'est lui dont je parle, s'est d'abord assuré que l'alcool n'enlevait à la racine de

betteraves aucune quantité appréciable de matière sucrée, d'où il résultait qu'elle ne contient point de sucre incristallisable analogue au sucre de raisin, puisqu'un tel sucre se dissoudrait dans cet alcool; et comme elle contient évidemment du sucre de cannes cristallisable, M. Pelouze dut conclure que ce dernier sucre seul y était renfermé. Il ne restait donc qu'à en déterminer la proportion. Pour cela il fit fermenter un poids donné de suc de betteraves, et il mesura la quantité d'alcool absolu qu'il produisait. Il calcula ensuite, et forma effectivement une dissolution aqueuse de sucre de cannes qui donnait exactement le même produit en alcool, et le poids de sucre exigé pour cette égalité lui indiqua la proportion de ce même sucre dans le végétal, laquelle il trouva d'environ dix pour cent : résultat bien propre à étonner et à encourager les fabricans qui n'en retirent pas plus de cinq ou six, malgré les plus grands soins dans leurs opérations. Mais la comparaison ainsi faite par M. Pelouze suppose que le sucre incristallisable de raisin n'existant point dans la liqueur, comme il en donne la preuve, tout ce qui y reste et qui fermente est nécessairement du sucre apte à cristalliser. Or, cette nécessité n'est plus absolue depuis que la dextrine a été isolée, et a pu être étudiée dans ses propriétés chimiques; car elle aussi fermente, et de plus elle se transforme en matière sucrée sous l'influence des acides, et cependant l'alcool ne peut pas la dissoudre, de sorte qu'il ne s'en charge point. L'existence ou la non existence de cette matière dans le suc de betteraves était donc d'une nécessité indispensable pour son analyse, et par suite pour éclairer la fabrication du sucre qu'on en peut tirer.

Je mesurai d'abord à plusieurs reprises et avec de grands soins l'intensité de la rotation produite par le jus immédiatement exprimé de la betterave blanche. En le saisissant aussitôt après son expression, je pus parfaitement l'observer à travers un tube de 160 millimètres de longueur. La déviation vers la droite fut, pour le rouge extrême, quelquefois de 10°, d'autres fois de 12°,6, selon la diversité des racines employées; ce qui représente des proportions de sucre de cannes variables entre onze et quatorze pour cent. Le collet et les parois de la racine, moins mûrs que le centre, me parurent un peu moins riches, dans la proportion de neuf à dix. Les betteraves venaient d'être récoltées dans un champ que j'avais fumé à raison de quatre-vingt-dix mille kilogrammes de fumier consommé par hectare, qui avait produit cinquante-quatre mille kilogrammes de racines, ce qui est une récolte considérable, mais non pas cependant la plus forte que l'on puisse, dit-on, obtenir. La grande proportion de matière sucrée, indiquée par l'intensité de la rotation, confirme la remarque de M. Pélouze, que la richesse des engrais ne diminue point la quantité de sucre contenue dans cette racine, quoiqu'elle puisse influer, comme on le suppose, sur la facilité de sa conservation : peut-être la température remarquablement sèche et chaude d'une partie de l'été a-t-elle contribué aussi à augmenter sa richesse.

Il restait à y chercher la dextrine. En traitant pour cela le suc par l'alcool, il s'en sépara un précipité blanc comme la dextrine, et comme elle parfaitement résoluble dans l'eau. Ce n'était pas de l'albumine végétale, car il n'était point coagulé par la chaleur; ce n'était pas non

plus de la gomme, car il ne déviait point les plans de polarisation vers la gauche; ni de la dextrine, parce qu'il ne les déviait point vers la droite. En un mot, il était absolument inactif. Le suc de betteraves filtré, puis décoloré par le charbon animal, paraît donner avec le temps un produit semblable sans l'intervention de l'alcool. Je n'ai pas encore déterminé s'il se forme par simple séparation ou par décomposition; néanmoins les observations que j'ai pu tenter jusqu'ici paraissent indiquer le premier mode. Car le reste du suc privé de ce produit conserve un pouvoir de rotation dans le sens du sucre; et, autant que je l'ai pu voir dans ces jours nébuleux, l'intensité de son action n'est pas affaiblie. Il sera curieux d'examiner la nature de ce produit, dont la formation ou la simple présence dans le suc de la betterave doit nécessairement intéresser nos fabricans de sucre indigène, par l'influence qu'il peut exercer sur leurs opérations.

Un autre objet qui mériterait aussi d'exciter leurs recherches, ce serait de déterminer exactement la quantité de sucre de cannes cristallisable qui existe dans le panais cultivé, ainsi que la quantité de matière sucrée cristallisable ou incristallisable qu'on peut former avec la dextrine contenue dans cette racine, comme on le fait avec celle que la fécule de pomme de terre contient. Cette détermination pourrait n'être pas sans importance. En effet, les fabriques de sucre de betteraves ont à supporter deux difficultés commerciales considérables : la première, c'est de ne pouvoir travailler avantageusement que pendant quelques mois après la récolte des racines, le sucre paraissant y subir une décomposition progres-

sive à mesure que le printemps approche ; la seconde, c'est que cette récolte coïncide nécessairement avec celle des semailles, de sorte qu'elle exige pour ce seul instant le secours d'attelages extraordinaires que les travaux alors pressans de l'agriculture rendent coûteux et difficiles à se procurer. Si le panais pouvait se travailler avec quelque bénéfice pour les deux espèces de sucre qu'on en peut obtenir, comme il supporte parfaitement le froid de nos hivers, même dans nos départemens du nord, il aurait le double avantage de prolonger le travail des fabriques de sucre au-delà du terme que la betterave leur impose, et en outre, sa rentrée serait toujours facile et peu coûteuse, pouvant se faire justement à une époque où les chevaux de culture sont le moins occupés. Pour résoudre cette question, il faudrait constater exactement les frais que la culture du panais exige, ainsi que la quantité et la nature des matières sucrées qu'on en peut extraire : cette double détermination est facile, et pourrait, comme on vient de le voir, offrir d'utiles conséquences.

Le développement de la dextrine par l'ébullition, dans les racines, me paraît également devoir être pris en considération, lorsque l'on compare leurs propriétés alimentaires. Parmi les expériences qui ont été faites sur ce sujet, les plus judicieusement conduites sont, je crois, celles que M. Mathieu de Dombasles a publiées dans un des derniers volumes des *Annales de Roville*. Ce savant agronome ne s'est pas borné, comme on l'a fait presque toujours, à nourrir des animaux avec une seule espèce d'aliment, pour en évaluer la faculté nutritive par le poids nécessaire à leur entretien. Il avait trop pratiqué

l'agriculture pour ne pas savoir qu'aucune substance ne nourrit bien, étant donnée seule d'une manière permanente, si même elle peut soutenir ainsi long-temps la vie. Mais ayant partagé en plusieurs lots les animaux qu'il voulait soumettre à ses expériences, il a d'abord amené chaque lot à un état constant et permanent de poids, en les nourrissant avec une diversité convenable d'alimens habituels, exactement dosés; puis ayant retiré une portion connue de ces alimens, par exemple, de luzerne sèche, il l'a remplacée par telle ou telle espèce de racines, graduellement augmentée ou diminuée, jusqu'à ce que chaque lot revînt à son poids primitif, et s'y maintînt. La comparaison des quantités ainsi équivalentes, lui donna le rapport de leurs facultés nutritives, dans les conditions auxquelles il les avait associées. Ces résultats ainsi obtenus par M. de Dombasles, sur les moutons, lui parurent placer les carottes fort au-dessous du rang alimentaire qui leur est attribué par l'opinion générale des agronomes, et je dirai même par l'expérience de ceux qui les ont employées à la nourriture des chevaux, pour lesquels elles peuvent remplacer le grain. Mais il faut remarquer que M. de Dombasles donnait à ses moutons les carottes crues; et d'après ce que j'ai rapporté plus haut, une petite portion seulement de la matière intérieure des grains de fécule se trouve alors mise immédiatement à nu par la mastication. Le reste a besoin d'être développé par l'ébullition. Or, d'après les observations de Leuwenhoek, cette matière seule serait alimentaire. Il est possible que l'estomac du cheval ait assez de puissance pour la dégager de ses enveloppes, et que l'estomac du mouton soit incapable d'un effort

pareil, ou du moins ne le fasse qu'incomplètement. Alors la même racine à l'état de crudité sera inégalement nutritive pour les diverses classes d'animaux. On voit par là que les expériences de M. de Dombasles demanderaient à être répétées sur les racines cuites; et elles pourraient alors donner des résultats fort divers de ceux qu'il a obtenus. Mais de ces considérations on peut toujours conclure qu'en conformité avec la pratique universelle des cultivateurs flamands, il est rationnellement préférable d'employer les racines cuites plutôt que crues, pour la nourriture des bestiaux, l'ébullition déchirant ou amollissant les enveloppes des utricules qui contiennent la substance nutritive, d'apparence gommeuse, que nous nommons, M. Persoz et moi, la dextrine, et dont M. Raspail avait si parfaitement signalé l'existence, ainsi que le mode d'emmagasinement dans les tissus végétaux. Ces applications sembleront peut-être des conséquences assez inattendues des expériences qui les ont fait naître. Mais toute détermination positive des sciences est susceptible de progrès et d'utilité, fût-ce éloignée. Une observation microscopique, une propriété d'optiqne, qui ne semble d'abord que curieuse et abstraite, peut devenir plus tard importante pour nos intérêts agricoles et manufacturiers.

Nota. Lorsque M. Raspail eut fait connaître les caractères qui distinguent la matière intérieure des grains de fécule, de leur enveloppe corticale, M. Chevreul nomma cette matière *amidine*, et l'enveloppe *amidin*, dans la seule vue philosophique de désigner les deux élémens constitutifs de l'organe. Mais déjà M. T. de

Saussure avait nommé *amidine* un produit qu'il considérait comme une modification de l'amidon pris dans son ensemble, et que nous trouvons être, non la matière intérieure pure, mais une altération qu'elle éprouve spontanément en séjournant dans l'eau. Pour éviter la confusion que cette double dénomination aurait entraînée, nous crûmes devoir la changer, M. Persoz et moi, lorsque nous eûmes isolé la matière intérieure en quantité suffisante pour étudier tous ses caractères, et nous la nommâmes *dextrine* pour la désigner par la propriété qu'elle possède de faire tourner les plans de polarisation vers la droite de l'observateur avec une énergie supérieure à toute autre substance organique jusqu'ici connue.

(*Extrait des Annales du Muséum d'histoire naturelle.*)

Mémoire *sur les Modifications que la Fécule et la Gomme subissent sous l'Influence des acides;*

Par MM. Biot et Persoz.

Les phénomènes de la polarisation circulaire ayant fourni à l'un de nous, M. Biot, un caractère sensible qui exprime une condition actuelle de l'état moléculaire des corps dans lesquels on peut reconnaître son existence, il était intéressant de suivre les applications d'un pareil indice dans les réactions chimiques où la substance soumise aux expériences éprouve des modifications successives, dont on a ainsi l'espérance d'observer l'accomplissement et les progrès. Pour cela, il fallait évidemment

que la substance soumise aux agens chimiques possédât la propriété rotatoire en vertu de sa constitution propre, avant l'intervention de ces agens; et qu'elle continuât de la posséder, seulement avec des variations d'intensité ou de sens, dans toutes les transmutations qu'ils lui feraient subir. Ces conditions se trouvent parfaitement réalisées dans la série des modifications que la fécule et la gomme arabique éprouvent sous l'influence prolongée des acides étendus. En conséquence nous avons choisi ces deux ordres de phénomènes pour le sujet de nos observations.

L'analyse anatomique de la fécule de pomme de terre, faite par M. Raspail sous le microscope, a constaté que les particules qui la composent ne sont pas de simples poussières informes telles qu'on en obtient par la trituration des corps inorganiques; mais que ce sont de véritables organes, qui consistent en globules de forme ovoïde, transparens, contenant une matière intérieure d'apparence gommeuse que recouvre une enveloppe corticale insoluble dans l'eau. Quelles altérations progressives ou soudaines ce système organique éprouve-t-il lorsqu'il se transforme en sucre sous l'influence des acides étendus? Voilà le point que nous nous proposions d'examiner, et que les caractères donnés par la polarisation nous permettaient de résoudre. Parmi les expériences que nous avons faites dans cette vue, nous citerons la suivante, qui donnera une idée de toutes les autres.

Nous avons pris 500 gr. de fécule de pomme de terre, 120 gr. d'acide sulfurique du commerce et 1390 gr. d'eau distillée. Ayant mêlé l'acide avec une portion d'eau

suffisante pour prévenir la violence de son action, on le chauffa jusqu'à bouillir, et l'on y versa graduellement la fécule étendue avec le reste de l'eau. Cette opération ayant refroidi le mélange, on l'a progressivement chauffé en y tenant un thermomètre centigrade, jusqu'à ce que la température fût revenue à 85°. A ce point, on le sépara en trois parties que nous nommerons *A*, *B*, *C*. La première, *A*, fut laissée pour refroidir, mais elle se prit en gelée; et pour la rendre constamment liquide, on fut obligé de la faire chauffer de nouveau jusqu'à 90°. *B* fut chauffé jusqu'à 95°; *C* jusqu'à 100°, avec tendance à s'élever davantage. Mais à ce terme la liqueur commençait à bouillir, et on la retira aussitôt. Ces trois portions étant refroidies, furent filtrées à une température d'environ 22° centésimaux. Elles passèrent limpides, et on les soumit aux épreuves de la polarisation. Toutes trois manifestèrent de vives couleurs, et montrèrent des pouvoirs rotatoires considérables, qui furent mesurés à travers le verre rouge. On en trouvera plus bas les valeurs. Mais pour compléter l'exposition de l'expérience, nous devons ajouter qu'après avoir observé *C*, qui avait été bouilli à 100°, on en prit une portion que l'on mesura, et que l'on fit bouillir ensuite pendant deux heures avec une addition d'eau convenable, après quoi elle fut ramenée à son volume primitif, filtrée, et son pouvoir rotatoire observé. Ceci constitue donc une nouvelle liqueur de condition différente des précédentes, et que nous désignerons par *D*. Cela posé, voici le tableau des résultats.

Nature de la liqueur avec les circonstances qui lui sont particulières.	Sa couleur observée dans le tube de 152 millimètres.	Rotation vers la droite, observée à travers le verre rouge, exprimée en degrés sexagésimaux.
A. Chauffée d'abord à 85° se prend en gelée, puis chauffée à 90 reste limpide.	Blanc légèrement verdâtre.	+ 66°,083
B. La même chauffée jusqu'à 95.	Blanc légèrement verdâtre, comme A.	+ 62 ,250
C. La même chauffée jusqu'à 100°.	Blanc légèrement verdâtre.	+ 41 ,389
D. Produite par C bouillie pendant deux heures, et ramenée à son volume primitif.	Rouge foncé.	+ 25 ,750
E. produite par D, bouillie indéfiniment à volume constant.	Même couleur.	Même rotation.

Les deux premières rotations 66°,083 et 62°,250 offrent seulement une différence d'un seizième, qui, si elle est réelle, comme nous avons lieu de le croire, peut tenir à un filtrage de durée un peu inégale à travers des filtres plus ou moins serrés. Mais cette différence est sans comparaison avec la réduction soudaine qui se montre à 100° ; non plus qu'avec la dernière, produite par la permanence de l'ébullition à volume constant. Aussi les épreuves chimiques s'accordèrent-elles avec cette conséquence. En effet, on prit des trois liqueurs *A*, *B*, *C*, un même volume, égal à 72 $\frac{1}{2}$ centimètres cubes ; on les mit dans des vases égaux, et l'on y versa des quantités égales d'alcool ; *A* et *B* donnèrent aussitôt un précipité blanc et pulvérulent considérable ; mais *C* se troubla très peu. Les quantités de précipité données par *A* et *B*

furent soigneusement recueillies par décantation, après plusieurs lavages d'alcool froid, à doses égales; puis on les mit dans des capsules exactement pesées, et on les fit évaporer à côté l'une de l'autre dans une étuve entretenue constamment à une température de 35° à 40° c. Après qu'elles parurent être ainsi suffisamment desséchées, on les pesa de nouveau avec leurs capsules; et les poids connus de celles-ci étant déduits, les poids des deux précipités se trouvèrent exactement égaux. La liqueur *C*, traitée par l'alcool, comme les précédentes, ne donna pas de précipité assez sensible pour être recueilli et pesé.

Il résulte donc de cette expérience que, dans les proportions d'eau, d'acide et de fécule qui s'y sont trouvées en présence, il y a une limite de température comprise entre 90° et 96° cent., où la force rotatoire est la plus énergique. Au-delà de ce terme, entre 96° et 100°, cette force subit une réduction brusque très considérable. L'ébullition continuée pendant un certain temps lui imprime une autre réduction qui l'affaiblit encore, comme on le voit en *D*. Après quoi, elle se soutient au même degré d'intensité, quelque temps que l'ébullition se prolonge, pourvu que les portions évaporées soient remplacées à mesure par des additions d'eau qui préviennent une concentration notable de l'acide, et qu'enfin le liquide soit ramené à son volume primitif avant d'observer la rotation. Cette constance nous a été prouvée par plusieurs autres expériences où l'ébullition de la portion analogue à *D* a été prolongée pendant une journée entière.

L'expérience que nous venons de décrire avait été faite avec les proportions d'eau, de fécule et d'acide que

des notions antérieures avaient indiquées à l'un de nous (M. Persoz), comme les plus favorables pour la prompte transformation de la fécule en matière sucrée. Mais, pour fixer nos idées sur les singuliers phénomènes de changemens brusques qu'elle nous avait fait connaître, nous crûmes devoir la répéter avec des doses d'acide comparativement beaucoup plus fortes et beaucoup plus faibles, dans la vue de savoir si de tels changemens brusques s'y reproduiraient à des limites différentes, mais pareillement fixes, de température. Ce fut en effet ce qui arriva. Avec les fortes proportions d'acide la permanence de la liquéfaction s'opéra plus tôt, et fut de même accompagnée d'un grand développement de pouvoir rotatoire. Ce pouvoir s'affaiblit ensuite brusquement, quand le liquide fut chauffé à un certain degré fort inférieur à l'ébullition. En élevant davantage la température, il se produisit une seconde réduction brusque analogue à *D* du tableau précédent. Dès lors l'ébullition prolongée à volume constant n'y apporta plus d'altération. Les phases parcourues furent ainsi les mêmes que dans l'expérience précédente, mais plus rapides, et elles correspondirent à d'autres degrés de chaleur. Au contraire avec l'acide très affaibli elles furent plus lentes, commencèrent plus tard, et l'ébullition à volume constant dut être prolongée pendant plus d'une heure pour amener le liquide au second changement brusque de son pouvoir rotatoire.

Ayant mis ainsi ces phénomènes en évidence, nous cherchâmes à isoler les divers produits qui s'étaient formés ou dégagés pendant leur cours, afin d'étudier les

propriétés physiques et chimiques attachées à chacun d'eux.

Ces produits se divisent naturellement en trois classes. D'abord ceux qui se forment dans le mélange de fécule et d'acide avant qu'il ait atteint l'état permanent de liquidité; puis lorsqu'il est parvenu à cet état, les matières qui restent sur le filtre; et enfin la substance soluble à rotation active qui, passant dans le liquide filtré, y éprouve ensuite, sous l'influence de la chaleur et de l'acide, un changement d'état moléculaire indiqué par la diminution brusque de sa rotation.

Pour étudier complètement la première période, nous recommençâmes une expérience absolument pareille à celle de la page 73; et lorsque la fécule fut mêlée avec l'acide étendu, ce qui abaissa la température à 55°, nous retirâmes à chaque cinquième degré une petite portion du mélange qu'on laissa refroidir, afin de l'observer au microscope. Le progrès de l'action de l'acide se montra ainsi à nous comme il suit : à 55° même, au moment du mélange, rupture complète d'un petit nombre de grains de fécule, incomplète dans la masse; une faible portion des grains crevés et aplatis, le reste dans l'état naturel ou imparfaitement vidé. A 60° mêmes apparences; à 75° la liqueur s'est prise en gelée par le refroidissement. C'est un mélange de tégumens vidés, de grains féculacés à moitié vides ou encore intacts, dispersés parmi une matière blanche pulvérulente, semblable à une modification que la substance soluble éprouve quand elle séjourne dans l'eau froide, comme nous aurons plus loin l'occasion de le faire remarquer. A 90° la liqueur reste limpide après le refroidissement. Les globules sont

presque tous crevés et le sont à peu près complètement. On observe plus de précipité pulvérulent parmi eux. Au-delà de ce terme, à 92° $\frac{1}{2}$ et 100° la liqueur se sépare en deux états par le filtrage. Une portion passe limpide, et paraît telle au microscope; tout au plus y aperçoit-on accidentellement quelques débris de tégumens épars, qui ont passé à travers les pores du filtre, ou ont été introduits par quelque autre hasard; mais leur proportion est à peine sensible. Au contraire, en étudiant les matières restées sur le filtre, et qui refroidies, mais encore humides, ressemblent à de l'empois, on trouve qu'elles sont formées de tégumens déchirés, agglutinés entre eux par des portions de la matière soluble amenée à l'état d'insolubilité par le refroidissement. C'est en effet ainsi, d'après les observations de M. Raspail, que l'empois est constitué; et toutes les modifications physiques que nos résidus présentent sont conformes à cette indication immédiate. Si on les abandonne à la dessication spontanée, ils se resserrent en petits grumeaux translucides; et, lavés à l'alcool faible pour enlever seulement la matière soluble qu'ils peuvent retenir adhérente, ils se présentent sous forme de membranes qui se gonflent dans l'eau tiède, se prennent en gelée avec la potasse, et se colorent fortement par l'iode. Desséchés après ces lavages alcooliques, ils offrent absolument l'aspect de la corne. Mais dans cet état même, ils contiennent encore une forte proportion de la substance soluble qu'on peut leur enlever par une longue ébullition dans l'eau distillée, et qui se décèle alors par la grande force de rotation qu'elle imprime à ce liquide. En réitérant cette opération, il arrive un terme où l'ébullition prolongée pen-

dant plusieurs heures n'enlève presque plus rien de soluble à ces résidus ; ce que l'on reconnaît parce que l'eau n'en reçoit plus aucune trace sensible de force rotatoire, et ne précipite plus sensiblement par l'alcool. Recueillis et desséchés, ils se présentent alors sous la forme de petits grumeaux cornés, absolument semblables à de l'alumine hydratée que l'on aurait soumise à la dessication. Mais ce n'est pas encore là le dernier terme où l'on puisse les réduire. Car, si l'on continue de les faire bouillir pendant un temps considérable, comme l'a fait M. Raspail, et comme nous l'avons vérifié après lui, ils finissent par se résoudre complètement en globules d'une ténuité extrême, montrant que leur tissu, continu en apparence, consiste réellement dans l'apposition d'une multitude infinie de pareils globules, tenus en contiguité. Et peut-être la contexture des membranes du tissu cellulaire n'est-elle pas autre chose que celle-là; ce qui ferait comprendre comment le seul développement de ces globules élémentaires pourrait former tous les ordres de vaisseaux, par les seuls changemens de disposition relative et de grandeur.

Si, de l'empois ainsi étudié, on passe à la liqueur limpide transmise par les filtres, en mettant une goutte de cette liqueur sous le microscope, on n'y voit point ou presque point de tégumens corticaux, du moins si le papier du filtre est fin, et que le filtre ait été préalablement lavé à l'eau distillée pour resserrer ses pores, la substance contenue dans cette liqueur, et qui a été extraite des globules de fécule, est donc encore, à la vérité, organique, mais non plus organisée; et en conséquence il ne reste qu'à la séparer du liquide acide pour

l'obtenir pure. Pour cela, le meilleur moyen nous a paru être de la précipiter par l'alcool froid. En effet, elle se sépare ainsi très facilement par décantation des liquides aqueux qui la contiennent, et elle se présente d'abord sous l'aspect d'une matière blanche glutineuse, ayant une apparence en quelque sorte soyeuse et nacrée comme la chaux sulfatée fibreuse. Mais en réitérant les lavages alcooliques et les décantations, d'abord à froid, puis à chaud, jusqu'au point d'enlever toute trace sensible d'acide libre, cet aspect change; et le résidu est une poudre blanche, impalpable, sans cohésion, qui, privée d'alcool par une faible chaleur à l'aide de l'exposition au soleil, ou dans une étuve sous des cloches environnées de chaux vive, se prend en plaques solides, incolores, d'une transparence et d'une limpidité parfaites, du moins lorsque la couche liquide est assez mince pour que, malgré le peu d'élévation de la température, l'évaporation et la dessication s'opèrent avec rapidité. Car lorsque l'épaisseur de cette couche rend l'évaporation lente et prolonge la dessication, elle ne donne que des plaques seulement translucides, ou même complètement opaques; soit qu'alors la substance, avant d'être sèche, éprouve partiellement une modification spontanée qui s'opère avec le temps dans ses dissolutions, et dont nous parlerons plus tard; soit que la dessication, plus promptement effectuée à la surface qu'à l'intérieur des couches épaisses, retienne dans celles-ci une certaine quantité d'eau alcoolique emprisonnée qui trouble leur transparence. Nous présentons à l'Académie des échantillons de ces deux états, lesquels s'observent fréquemment dans

une même préparation, aux points où la couche desséchée est inégalement épaisse.

Lorsque la substance ainsi obtenue a été complètement séparée de toute trace d'acide libre par une suffisante succession de lavages à l'alcool, tant froid que bouillant, et qu'on l'a ainsi obtenue parfaitement pure et limpide, elle se redissout complètement dans l'eau distillée avec une facilité extrême. Ceci donne le moyen de prouver que c'était elle qui donnait à la liqueur acide la grande force de rotation qu'on y observait. Car ce pouvoir se retrouve avec toute son énergie dans les plaques solides de cette substance, lorsqu'on réussit à les obtenir limpides, comme nous sommes parvenus à le faire ; et elle le porte aussi tout entier dans l'eau où on la fait dissoudre.

En faisant cette épreuve avec des quantités dosées de cette substance et d'eau, on trouve que son pouvoir rotatoire moléculaire est plus grand que celui du sucre de cannes, dans le rapport de 200 à 84 ; et cela, soit qu'on l'extraye de la fécule par l'acide froid ou chaud, fort ou faible, ou même en employant la potasse au lieu d'acide pour déchirer les globules féculacés. L'eau seule, chauffée avec la fécule, peut aussi l'extraire en faisant de même crever ces globules, comme l'a montré M. Raspail ; mais il faut alors soutenir plus long-temps la température pour rendre l'extraction complète ; il faut aussi employer de plus grandes quantités d'eau pour que les globules intacts ne s'agglomèrent pas en grumeaux agglutinés par la matière d'apparence gommeuse dégagée de l'intérieur de ceux qui sont crevés. Mais, sauf ces différences mécaniques, dépendantes du mode d'extraction, la sub-

stance intérieure est toujours la même, et s'obtient absolument dépouillée de l'agent chimique qui a servi pour la mettre à nu. C'est ce que nous établissons par des preuves chimiques incontestables. Amenée à cet état parfait de pureté, nous la nommons *dextrine*, pour la désigner par le caractère spécial que lui donnent le sens et l'énergie de son pouvoir rotatoire. Car aucune substance organique jusqu'ici connue ne dévie aussi fortement les plans de polarisation des rayons lumineux.

Dans cet état, elle est complètement décomposable par le feu, et tous les produits ordinaires des matières végétales, se résolvant en eau, acide carbonique et hydrogène. Nous n'y avons pas reconnu d'azote. Soluble dans l'eau froide, elle l'est plus encore dans l'eau chaude. Sa dissolution dans ces deux cas est parfaitement neutre aux papiers réactifs; elle précipite par l'alcool et par le sous-acétate de plomb. La solution aqueuse d'iode la colore en rouge vineux. Mise en contact avec la levure de bière, elle subit la fermentation alcoolique, et sous l'influence des acides elle se transforme en sirop sucré. C'est donc elle qui, en se changeant ainsi, déterminait, dans nos expériences, le brusque affaiblissement du pouvoir rotatoire opéré sous l'influence prolongée de l'acide et de la chaleur. Et en effet, dans l'expérience dont nous avons rapporté plus haut les détails, une fois la liqueur acide parvenue à l'ébullition, et tenue à cette température pendant dix minutes, de manière à ne presque plus précipiter par l'alcool, le sucre était fait. Car, en retirant alors une portion du liquide, le saturant par la craie, le filtrant et le concentrant par l'évaporation, il s'est pris en une seule masse grenue pareille au sucre d'ami-

don pour l'apparence. Or, en effet, le sucre d'amidon a un pouvoir de rotation moindre que celui de la dextrine dans le rapport de 3 à 10, ce qui explique suffisamment l'affaiblissement brusque qui s'opère dans le pouvoir rotatoire au moment où sa formation s'accomplit. Mais c'est aussi du sucre semblable à celui d'amidon que l'on retire de la liqueur après la seconde réduction du pouvoir rotatoire; et le temps ne nous a pas permis encore de constater si ces deux produits, obtenus de deux liqueurs à rotations inégales, sont identiques ou différens.

La dextrine pure étant dissoute dans l'eau et filtrée, de manière à obtenir une liqueur parfaitement limpide, si l'on abandonne une telle solution à elle-même, avec ou sans le contact de l'air, il se forme peu à peu un précipité blanc, pulvérulent, qui offre toutes les apparences de l'inuline. Ce précipité, vu au microscope, ne présente aucune trace de tégumens féculacés; et en effet nous avons vu que la dextrine pure ne contient pas de ces tégumens en quantité sensible. Mais ce n'est pas non plus de l'inuline; car l'inuline dissoute dans l'eau chaude tourne les plans de polarisation vers la gauche, et le précipité que nous examinons étant dissous de même, ce à quoi il se prête, tourne ces plans vers la droite. C'est donc une modification particulière que la dextrine subit par son séjour dans l'eau. Mais, chose singulière, une fois redissoute ainsi à l'aide de la chaleur, elle tend beaucoup moins à se précipiter de sa dissolution refroidie; et nous ignorons si, en réitérant l'opération, on ne pourrait pas lui ôter cette tendance. La dextrine ainsi modifiée nous paraît être absolument identique avec le produit que M. Th. de Saussure a nommée amidine, et

qu'il supposait être intermédiaire entre la substance d'apparence gommeuse, et l'amidon considéré intégralement.

Tel est le genre d'expériences que nous avons faites sur la transformation de la fécule en sucre, sous l'influence des acides étendus ; car nous avons essayé aussi l'acide nitrique qui nous a donné des résultats pareils. Elles suffisent pour montrer toutes les phases progressives de cette métamorphose. D'abord l'acide, aidé de la chaleur, déchire les tégumens des globules féculacés, et met à nu la substance intérieure que nous nommons dextrine ; puis, continuant d'agir sur cette substance même, il change son état moléculaire en celui du sucre d'amidon, ce qui se fait par une saccade brusque, et, selon les résultats de tous les chimistes, sans que l'acide communique rien de sa substance au produit ainsi formé.

Après la fécule, la gomme d'acacia, connue sous le nom de gomme arabique ou du Sénégal, se présentait naturellement à nos épreuves ; car elle aussi se transforme en sucre sous les mêmes influences. Aussi avons-nous opéré sur elle de la même manière, en la mêlant à l'acide sulfurique à l'état de dissolution dans l'eau, et observant les modifications progressives ou soudaines qui en résultaient dans le pouvoir rotatoire. Mais la différence de constitution a produit dans la marche de ces phénomènes des différences correspondantes.

En effet, sans être régulièrement organisée, la gomme arabique ou du Sénégal la plus pure est loin d'être pour la chimie un produit simple. On y reconnaît constamment l'existence de la chaux, et accidentellement celle de plusieurs autres principes, lesquels pouvant se com-

biner successivement avec l'acide auquel on la mêle, doivent manifester leur séparation par des phénomènes graduellement progressifs. C'est en effet ce que nous avons observé, comme on le verra par un seul exemple.

798 grammes de gomme arabique choisie, et la plus pure que nous ayons pu nous procurer, furent dissous à froid dans 1724 gr. d'eau; et la dissolution, observée dans un tube de 160 millim., se trouva exercer une rotation de 12°,4 vers la gauche sur les rayons rouges. Cette dissolution, mêlée avec 150 gr. d'acide sulfurique du commerce, étendu d'environ 200 gr. d'eau, se troubla; et l'ayant laissée en repos pendant treize heures pour donner le temps à la matière précipitée de se séparer, on reconnut qu'elle consistait en sulfate de chaux que l'on sépara par le filtre. La liqueur filtrée étant limpide fut observée; et, en ayant égard à la dilution qu'y avait opérée l'addition de l'acide, elle se trouva avoir perdu quelque petite partie de son pouvoir de rotation primitif qui se trouva réduit à 12°. On la chauffa alors graduellement, en y tenant plongé un thermomètre, et séparant à diverses époques des portions que l'on mettait à part pour étudier leurs rotations. Toutes ces portions continuaient de déposer par le refroidissement. Mais ce n'était plus du sulfate de chaux qui s'en séparait; c'était une matière floconneuse, dont la quantité allait toujours en diminuant, à mesure que la température s'élevait. En même temps elles perdaient aussi de plus en plus la propriété de précipiter par l'alcool, comme le faisait la dissolution primitive. Elles changeaient aussi progressivement de couleur. Enfin, après une ébullition prolongée à volume constant, l'alcool les rendait à peine

opales. Or, ces changemens d'états chimiques étaient accompagnés de changemens correspondans dans la rotation. Car celle-ci, qui était d'abord, comme nous l'avons dit, de 12° vers la gauche, ou comme nous avons coutume de l'écrire — 12°, devint graduellement, à 50° $\frac{1}{2}$ du thermomètre — 9°,5; à 70°, — 4,8; puis subitement à 96° avant de bouillir + 25°,3; se portant ainsi tout-à-coup vers la droite avec une énergie beaucoup plus grande que ne l'était la force primitive dans le sens opposé. Et, depuis cette inversion, l'élévation de la température, l'ébullition même, continuée à volume constant, n'y causa plus aucun changement quelconque. Toutefois cette constance est accompagnée de modifications physiques et chimiques qui prouvent que la présence prolongée de l'acide, jointe à la permanence de la haute température, altère graduellement la constitution moléculaire de la dissolution. Car, lorsque celle-ci est arrivée au point de ne plus précipiter sensiblement par l'alcool, si on sature l'acide, puis qu'on la filtre et qu'on la concentre, elle se trouve complètement transformée en sucre fermentescible, tandis qu'avant cette époque, au moment où la rotation s'est portée vers la droite par un saut brusque, la matière dissoute, séparable par l'alcool, se précipite sous la forme d'une substance blanche, d'abord semblable pour l'aspect à la dextrine, mais qui, bien lavée à l'alcool, et desséchée, reprend les apparences de la gomme la plus pure, et produit comme elle de l'acide mucique, au lieu que la dextrine n'en donne point. Nous proposons de donner à ce produit le nom de *gummi dextrine*, pour désigner à la fois son origine, son analogie avec la *dextrine*, et le sens de sa

rotation quand elle reste liquide dans la dissolution acide. Car nous n'avons pas eu le temps de constater si elle conserve ce sens d'action en se solidifiant.

Nous avons également isolé les matières floconneuses, qui se séparent progressivement de la liqueur acide, après qu'elle a abandonné le sulfate de chaux. Pour purifier ces matières, nous les lavons d'abord avec de l'eau acidulée, afin de leur enlever la gummi-dextrine qui s'y trouve mêlée ; puis on les fait bouillir avec une dissolution faible de potasse ou de soude carbonatée, dont la base s'échangeant avec la chaux, s'il en reste dans la matière floconneuse, forme du sulfate de potasse ou de soude, et précipite la chaux à l'état de carbonate, ce qui permet de la séparer. Alors il ne reste plus qu'à réitérer les décantations et les lavages à l'eau acide, pour épuiser graduellement les sels solubles en tenant les flocons précipités ; car ils restent tels tant que l'eau où ils nagent contient un sel ou un acide. Mais, quand après les avoir isolés en cet état, on veut leur enlever l'acide en continuant les lavages avec l'eau seule, ils se dissolvent entièrement aussitôt qu'elle devient suffisamment pure, en lui communiquant la même onctuosité que produit la gomme naturelle ; mais, à notre grande surprise, ils ne lui communiquent absolument aucun pouvoir sensible de rotation.

Tous ces changemens d'états qui s'opèrent ainsi en quelques instans sous l'influence de la chaleur, le temps suffit pour les produire à la température ordinaire. Une portion de la liqueur acide qui, selon l'expérience citée plus haut, exerçait, avant d'être chauffée, une rotation de 12° vers la gauche, fut enfermée dans un flacon ce

jour-là même, le 9 septembre, et abandonnée à sa propre réaction. Le 25 octobre suivant, on remarqua qu'elle avait abandonné un dépôt floconneux considérable, et qu'en même temps elle avait acquis une parfaite limpidité. On sépara la plus grande partie de la masse limpide au moyen de la décantation ; et, en ayant observé une portion dans le tube de 152^m, on trouva qu'elle était devenue absolument neutre au rayon polarisé. Abandonnée de nouveau à elle-même, elle continua à déposer des flocons, quoique toutefois en quantité moins considérable qu'elle ne l'avait fait précédemment. D'ailleurs sa masse continua aussi de rester limpide. Le 21 décembre on l'observa de nouveau dans le même tube de 152^m ; elle y développa une rotation indubitable dirigée désormais vers la droite, et égale à $+3^o,22$. Arrivera-t-elle ainsi graduellement jusqu'à la limite de rotation vers la droite, que l'ébullition lui aurait instantanément imprimée ? C'est ce que les observations ultérieures nous feront connaître.

Lorsque nous entreprîmes les recherches précédentes, notre unique but avait été de suivre, à l'aide de la polarisation circulaire, la transformation de la fécule et de la gomme en matière sucrée, pour assister en quelque sorte à l'inversion de sens de leur pouvoir rotatoire. Mais la nouveauté des résultats que nous venons de décrire, et les indications inattendues qu'ils donnent sur le mécanisme de ces transmutations, nous ont engagés à étudier par les mêmes procédés les réactions chimiques des alcalis et des acides en général sur les substances végétales neutres. Ce travail que nous avons commencé, présente déjà des phénomènes très curieux, du même genre

que ceux que nous venons d'exposer ici, et qui les confirment. Ce sera l'objet d'une communication ultérieure que nous aurons l'honneur de soumettre à l'Académie, soit ensemble, soit séparément, si l'un de nous se trouvait détourné vers d'autres recherches.

(Extrait des Annales du Muséum d'histoire naturelle.)

MÉMOIRE *sur l'Asparamide* (Asparagine de M. Robiquet) *et sur l'Acide asparamique;*

PAR MM. BOUTRON-CHARLARD ET PELOUZE.

Présenté à l'Académie des Sciences le 11 mars 1833.

L'asparagine, principe immédiat neutre, découvert en 1805 par M. Robiquet dans les jeunes pousses d'asperge, rencontrée depuis dans toutes les variétés de pommes de terre, dans les racines de réglisse, de grande consoude et de guimauve, mériterait par sa seule présence dans ces végétaux toute l'attention des chimistes, quand sa composition particulière, dans laquelle il entre une grande quantité d'azote, la beauté et la netteté de ses formes, sa transformation en un corps nouveau sous l'influence des bases et des acides, ne viendraient pas encore accroître l'intérêt qui se rattache à son étude.

Depuis l'analyse des asperges par M. Robiquet, et les mémoires qu'il a publiés à cette occasion, l'asparagine n'était devenue l'objet d'aucune recherche, quand M. Bacon, pharmacien à Caen, crut avoir trouvé dans la racine de guimauve, en 1827, une nouvelle base organique combinée à l'acide malique, et à laquelle, en

raison des propriétés nouvelles dont il la croyait pourvue, il proposa de donner le nom d'althéine. Le travail de M. Bacon fut repris peu après par MM. Plisson et Henry fils, qui ne tardèrent pas à faire voir que l'althéine, l'asparagine et l'agédoïte étaient trois matières parfaitement identiques; et, profitant de cette circonstance, ils publièrent sur l'asparagine une monographie fort étendue, dans laquelle ils passèrent en revue ses principales propriétés et les réactions que lui faisaient subir un grand nombre d'agens chimiques. Les choses en étaient là lorsque parut le sixième volume du *Traité de Chimie* de Berzélius, qui, en rappelant tout ce qui avait été fait sur cette matière, faisait connaître les nouveaux résultats obtenus par Wittstock, résultats qui se trouvaient opposés sur certains points à ceux des chimistes français.

Curieux de pénétrer les causes qui pouvaient amener de semblables divergences, nous résolûmes de répéter la plupart des expériences, et d'ajouter, s'il était possible, quelques faits nouveaux à ceux déjà connus. Notre premier soin fut donc de chercher à nous procurer de l'asparagine très pure, et en assez grande quantité pour pouvoir multiplier nos essais; et comme la racine de guimauve est de toute les substances végétales qui renferment cette matière celle qui paraît en contenir le plus, c'est de cette racine que nous avons retiré l'asparagine qui a servi à nos expériences.

Afin d'éloigner toute idée que l'asparagine ait pu subir la moindre altération, nous avons cherché à l'obtenir par un procédé simple, facile, et en quelque sorte naturel. Celui de MM. Plisson et Henry fils nous ayant

paru préférable à celui de Wittstock, nous avons cru devoir l'adopter, en substituant toutefois l'eau froide à l'eau tiède prescrite par ces chimistes. La pureté du produit que nous avons obtenu a pleinement justifié la préférence que nous lui avons accordée. Nous décrirons succinctement le procédé que nous avons suivi. Nous avons pris 5 kil. de racine de guimauve blanche dite albâtre; après l'avoir coupée en petits morceaux d'environ deux centimètres de longueur, nous l'avons contusée de manière à rompre les fibres, et nous avons versé dessus 20 kil. d'eau à la température de 6 à $7^{\circ} + 0^{\circ}$. Après 48 heures de macération, on a jeté sur un canevas, et on a remis la guimauve à macérer dans une nouvelle quantité d'eau. Les deux colatures réunies ont été évaporées à environ moitié de leur volume et passées à plusieurs reprises au travers d'un drap de laine afin de les obtenir claires, puis évaporées de nouveau au bain-marie jusqu'en consistance de sirop très peu cuit. Cet extrait liquide, versé dans une capsule de porcelaine, et abandonné pendant quatre ou cinq jours à la température atmosphérique, laisse déposer des cristaux grenus d'un assez gros volume. Séparés des liqueurs surnageantes par décantation et lavés à l'eau froide, ces cristaux sont à peine colorés en jaune. Purifiés par une nouvelle cristallisation, ils deviennent alors d'une blancheur parfaite.

Ce procédé par l'eau froide, qui, comme on voit, est fort simple, est celui qui nous a le mieux réussi. Si, au contraire, on fait bouillir la racine, on dissout une grande quantité de mucilage qui, à mesure qu'il se détruit par l'ébullition, entraîne probablement la décom-

position d'une partie de l'asparagine. Du moins tout fait présumer qu'il en est ainsi, car plusieurs fois nous avons trouvé de l'aspartate d'ammoniaque dans des extraits de guimauve préparés par décoction, et desquels il ne nous était pas possible de retirer d'asparagine. Nous croyons, en outre, devoir engager à ne pas évaporer les liqueurs jusqu'en consistance d'extrait, parce qu'alors les cristaux, gênés dans leur naissance par la viscosité du véhicule, ne prennent pas une forme hexagonale prononcée et deviennent moins faciles à être séparés du liquide.

Avant de nous occuper de la composition élémentaire de l'asparagine et des résultats auxquels elle nous a conduits, nous croyons utile de faire mention de deux expériences que nous avons faites et qui sont en contradiction manifeste avec celles annoncées par Wittstock. Ce chimiste, en effet, dans son travail sur l'asparagine, croit pouvoir affirmer que cette substance n'existe pas toute formée dans la guimauve, et qu'elle est au contraire le produit de la réaction de l'eau sur cette racine. Il se croit autorisé à émettre cette opinion, parce que quand on traite, dit-il, la racine de guimauve par l'alcool à plusieurs reprises, par un nouveau traitement aqueux, elle ne donne pas d'asparagine. Cette expérience était assez curieuse pour que nous cherchassions à la vérifier. Nous avons donc traité 500 grammes de racine de guimauve par deux litres d'alcool rectifié bouillant, et à deux reprises différentes. La racine soumise à la presse a été mise à macérer dans 4 litres d'eau pure; l'eau renouvelée après 36 heures, et les liqueurs réunies, passées et évaporées à une douce chaleur, ont donné

après 3 jours, 3 grammes 5 décigrammes d'asparagine en tout semblable à celle obtenue avec la racine de guimauve non traitée préalablement par l'alcool. Cette expérience a été répétée plusieurs fois avec le même résultat. Elle n'offre donc rien d'analogue à ce que l'un de nous a observé conjointement avec M. Robiquet dans le traitement des amandes amères ; aussi sommes-nous portés à conclure que l'opinion de Wittstock n'est nullement fondée.

Ce chimiste dit encore avoir reconnu que l'extrait aqueux de la racine de guimauve devient de plus en plus acide par l'évaporation, et donne des quantités d'asparagine de plus en plus grandes. Mais si l'on sature l'acide libre avec de l'eau de chaux à mesure qu'il se forme, en sorte que l'extrait aqueux reste à peu près neutre pendant tout le temps de l'évaporation, on n'obtient point d'asparagine, ou on n'en obtient que des traces insignifiantes.

Ne voyant aucune raison pour que la faible quantité d'acide qui se développe dans l'extrait de guimauve détermine la production de l'asparagine, nous avons scrupuleusement examiné l'état des liqueurs depuis la première heure de macération jusqu'à l'évaporation complète, et nous avons été étonnés de voir qu'elles aient été constamment sans action sur le tournesol. L'idée nous vint alors de plonger un papier rougi dans la liqueur ; ce papier après quelques secondes fut ramené au bleu. Notre étonnement cessa lorsque nous nous souvînmes que depuis quelques années on emploie la chaux pour blanchir les racines de guimauve du commerce. Quoi qu'il en soit, il paraît que le développement de l'acidité dans les macérés ou l'extrait de guimauve n'est

pas nécessaire à la formation de l'asparagine, puisque nous en avons constamment retiré des liqueurs neutres ou même légèrement alcalines.

Quant au sucre de canne annoncé par Wittstock, nous n'avons pu l'obtenir cristallisé, mais, mettant à profit la belle découverte de M. Biot sur la polarisation circulaire, nous avons soumis à son action, conjointement avec ce physicien, le sucre que nous avons obtenu de la guimauve en traitant cette racine par l'alcool à 38° bouillant, et nous avons vu que sa nature était effectivement identique avec celle du sucre de canne.

Analyse de l'asparagine.

La composition de l'asparagine et de l'acide aspartique a été déterminée par le procédé de M. Liebig, et pour éviter toute erreur provenant d'une absorption d'humidité atmosphérique, nous avons desséché nos mélanges d'oxide de cuivre et de matière à analyser au moyen de la petite pompe de M. Gay-Lussac, en observant les précautions qu'il a indiquées.

1° 2 grammes d'asparagine cristallisée, desséchée à 120° ont perdu 0,252 d'eau.

2° 1,67 ont perdu 0,134.

D'où l'on a :

Asparagine anhydre ...	87,418
Eau	12,582
	100,000

		Acide carbonique.	Eau.
I.	0g,500 asparagine séchée ont donné	0g,702	0,280
II.	0 ,500 *id.*	0 ,711	0,287
III.	0 ,810 *id.*	1 ,134	0,478

I.	0,500	ont donné	à 0^t	et à $0^m,760$ azote	90 c. c.
II.	1,115	*id.*	*id.*	*id.*	198 c. c.
III.	0,802	*id.*	*id.*	*id.*	140 c. c.

Une quantité indéterminée d'asparagine brûlée dans le vide par l'oxide de cuivre a fourni un mélange gazeux dans lequel l'azote et l'acide carbonique ont été trouvés dans le rapport de 1 : 4 très sensiblement (première expérience :: 1 : 3,95; 2° :: 1 : 3,90).

Les nombres ci-dessus donnent en 100 parties la composition suivante pour l'asparagine anhydre :

	1°	2°	3°
Carbone......	38,82	39,31	38,70
Hydrogène....	6,21	6,36	6,54
Azote........	22,80	22,49	22,11
Oxigène......	32,17	31,84	32,65
	100,00	100,00	100,00

En calculant en atomes, on a :

8	atomes de carbone....	611,504	39,060
16	hydrogène.	98,836	6,377
4	Azote.....	354,072	22,610
5	Oxigène...	500,000	31,953
		1564,412	100,000

La formule de l'asparagine séchée à + 120° est donc :

$$C^8\ H^{16}\ Az^2\ O^5.$$

Lorsqu'elle est cristallisée, elle renferme 12,58 pour 100 d'eau; quantité correspondant exactement à 2 at.

Analyse de l'acide aspartique.

L'acide aspartique qui a servi à nos expériences a été obtenu en faisant bouillir de l'eau de baryte en excès avec de l'asparagine, jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniaque ait cessé depuis quelque temps, et précipitant exactement la baryte par l'acide sulfurique, lorsque la liqueur est encore chaude. L'acide étant extrêmement peu soluble à froid, se précipite en presque totalité sous forme de petits cristaux soyeux et nacrés, d'une saveur acidule qui se rapproche beaucoup de celle de l'acide mucique. Ce procédé est plus commode et plus expéditif que celui de M. Plisson, qui consiste à faire bouillir l'asparagine avec de la litharge et à décomposer l'aspartate de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré; l'insolubilité de l'oxide et de l'aspartate de plomb augmente considérablement la durée de l'opération.

L'acide aspartique ne renferme pas d'eau de cristallisation, car, exposé à 120°, il n'a rien perdu de son poids.

			Acide carbonique.	Eau.
I.	0,500	ont donné	0,700	0,240
II.	1,610		0,848	0,305
III.	0,755		1,070	0,385

I.	0,500	à 0^t	et à 0^m,760	azote	45 c. c.
II.	1,205	*id.*	*id.*		107
III.	1,000	*id.*	*id.*		88

Nous avons, comme pour l'asparagine, déterminé le rapport de l'azote à l'acide carbonique : nous l'avons trouvé :: 1 : 8 (première expérience, :: 1 : 7,85; deuxième expérience, :: 1 : 7,94).

L'acide aspartique est composé, d'après les analyses ci-dessus rapportées, de

	1°	2°	3°
Carbone....	38,71	38,43	39,18
Hydrogène..	5,32	5,52	5,65
Azote......	11,40	11,25	11,15
Oxigène....	44,57	44,80	44,02
	100,00	100,00	100,00

En atomes.

8	at. de carbone......	611,504	38,80
14	hydrogène...	87,357	5,54
2	Azote.......	177,036	11,23
7	Oxigène.....	700,000	44,43
		1575,897	100,00

La capacité de saturation et le poids de l'atome de l'acide aspartique ont été déduits de ses combinaisons neutres avec les oxides de plomb et d'argent.

1,307 d'aspartate neutre de plomb séché à 120° ont donné 0,638 d'oxide et de 0,669 d'acide.

Dans 0,860 d'aspartate neutre d'argent on a trouvé 0,430 d'oxide et la même quantité, c'est-à-dire 0,430 d'acide.

D'où l'on tire les nombres 1462 et 1451 pour le poids de l'atome de l'acide aspartique.

1 gr. de sel de plomb a fourni 0,772 d'acide carbonique et 0,242 d'eau.

La même quantité a donné à 0^t et à 0^m,760,48 c. c. de gaz azote.

Ce qui établit la composition suivante pour l'acide aspartique tel qu'il existe dans les aspartates.

Carbone........	41,70
Hydrogène......	5,25
Azote..........	11,90
Oxigène........	41,15
	100,00

En adoptant pour cet acide la formule $C^8\ H^{12}\ Az^2\ O^6$, on obtient les nombres suivans qui sont très rapprochés de ceux qu'indique l'expérience :

Carbone........	41,78
Hydrogène......	5,11
Azote..........	12,09
Oxigène........	41,02
	100,00

Et pour le poids de l'atome le chiffre 1463,41, au lieu de la moyenne 1456 trouvée par expérience.

L'acide aspartique contient donc 1 atome d'eau qui ne le quitte que lorsqu'il se combine avec les bases, car on a vu que sa formule qui, lorsqu'on l'analyse isolé, est $C^8\ H^{14}\ Az^2\ O^7$ devient $C^8\ H^{12}\ Az^2\ O^6$, quand on le prend dans les sels.

Sa capacité de saturation est égale au $\frac{1}{6}$ de l'oxigène qu'il contient, c'est-à-dire à 6,836.

Dans les sous-sels, l'acide est combiné avec deux fois autant de base que dans les sels neutres.

M. Berzélius fait observer dans le tome sixième de son *Traité de chimie*, que si l'asparagine était décomposable en ammoniaque et en acide aspartique seulement, ce dernier devrait contenir tout le carbone qui se trouve dans l'asparagine, et par conséquent sous le même poids une quantité plus considérable de ce corps. Cette observation, qui nous fit chercher long-temps, mais en vain, dans les réactions de l'asparagine une matière autre que l'ammoniaque et l'acide aspartique, ne cessa de nous arrêter que lorsque nous eûmes terminé nos analyses. Nous ne fûmes plus étonnés alors de rencontrer toujours les mêmes quantités de charbon que MM. Henry fils et Plisson, et nous nous aperçûmes bientôt que si le dégagement d'ammoniaque qui se produit pendant la conversion de l'asparagine en acide aspartique devait augmenter le poids de charbon de ce dernier, il y avait en même temps fixation dans le même acide d'une certaine quantité d'eau qui venait rétablir sensiblement l'équilibre.

En effet 1 atome d'asparagine anhydre pesant 1565,40 donne 1 atome d'acide aspartique hydraté pesant 1575,89, et, dans le même temps que, sous l'influence des alcalis ou des acides, 1 atome d'ammoniaque = 212,47 se dégage, 2 atomes d'eau = 224,96 se fixent sur l'acide, ce qui explique pourquoi ce dernier à l'état hydraté contient, et doit contenir en effet, un peu moins de carbone que l'asparagine elle-même.

Ce résultat, qu'il était permis de déduire de l'examen

comparatif seul des analyses de l'asparagine et de l'acide aspartique, a d'ailleurs été vérifié par l'expérience.

2 gr. d'asparagine anhydre bouillis avec de l'eau de baryte et décomposés par l'acide sulfurique ont donné 2,010 d'acide aspartique.

L'examen comparatif des analyses de l'asparagine et de l'acide aspartique conduit à ce résultat curieux, que la première n'est autre chose que de l'aspartate d'ammoniaque, moins une certaine quantité d'eau, c'est-à-dire qu'elle offre l'exemple d'un produit naturel tout-à-fait analogue à l'oxamide.

On peut en effet représenter la transformation de l'asparagine en aspartate d'ammoniaque, à l'aide de l'équation suivante :

Asparagine.		Eau.		Aspartate d'ammoniaque.
$C^8 H^{16} Az^4 O^5$	$+$	$H^2 O$	$=$	$H^6 Az^2 C^8 H^{12} Az^2 O^6$.

C'est-à-dire qu'en réagissant sur un atome d'eau, un atome d'asparagine produit un atome d'aspartate d'ammoniaque, de même qu'un atome d'oxamide produit 1 atome d'oxalate d'ammoniaque et un atome de benzamide, 1 atome de benzoate d'ammoniaque.

Pour avoir, s'il était possible, une certitude encore plus complète de l'analogie de l'asparagine avec l'oxamide, nous l'avons soumise à l'action de l'eau distillée à une pression de 2 à 3 atmosphères, en nous servant à cet effet d'un simple tube en verre bien solidement bouché à la lampe par ses deux extrémités.

Au bout de quelques heures le tube refroidi a été ouvert dans une cuve à mercure. Il n'en est sorti aucun fluide élastique, et le mercure est remonté dans le tube d'une

quantité tellement petite, que nous ne craignons pas d'en attribuer la cause à la dilatation que l'air du tube avait éprouvée pendant la soudure.

La solution aqueuse d'asparagine, qui d'abord n'était précipitée par aucun sel métallique, dégageait alors *à froid* d'abondantes vapeurs ammoniacales par son contact avec les alcalis, précipitait les sels d'argent et de plomb et présentait tous les caractères de l'aspartate d'ammoniaque.

Cette expérience est bien propre, ce nous semble, à confirmer la manière dont nous envisageons l'asparagine.

L'urée, d'après les expériences de M. Dumas, se comporte d'une manière analogue à l'oxamide, lorsqu'on la soumet à l'action des mêmes agens, et se convertit en ammoniaque et en acide carbonique.

Sa composition, que les beaux travaux de Wölher ont irrévocablement fixée, se prête fort bien à ces transformations.

Plaçant cette substance à côté de l'oxamide, de la benzamide et de l'asparagine, on a le tableau suivant de la composition de ces quatre substances et de leur transformation en sels ammoniacaux sous l'influence de l'eau.

Oxamide. — Eau. — Oxalate d'ammoniaque.

$$Az^2\, C^2\, H^4\, O^2 + H^2\, O = H^6\, Az^2\, C^2\, O^3.$$

Benzamide. — Eau. — Benzoate d'ammoniaque.

$$Az^2\, C^{14}\, H^{14}\, O^2 + H^2\, O = H^6\, Az^2\, C^{14}\, H^{10}\, O^3.$$

Urée. — Eau. — Carbonate d'ammoniaque.

$$Az^2\, C\, H^4\, O + H^2\, O = H^6\, Az^2\, C\, O^2.$$

Asparagine. Eau. Aspartate d'ammoniaque.

$$Az^4\ C^8\ H^{16}\ O^5 + H^2\ O = H^6\ Az^2\ C^8\ H^{12}\ Az^2\ O^6.$$

Ainsi, ce que M. Dumas avait prévu et annoncé se trouve réalisé aujourd'hui. L'oxamide, dont la découverte lui est due, est devenue le type d'une famille qui, sans doute, s'accroîtra encore beaucoup par la suite lorsqu'on aura examiné avec plus d'attention l'action des acides et des alcalis sur les substances azotées.

Déjà l'on sait que l'amygdaline et la sinapisine, traitées par une dissolution bouillante de potasse, laissent dégager de l'ammoniaque, quoique d'ailleurs on ignore quels sont les autres produits qui se forment pendant cette réaction.

L'allantoïne, l'oxide cystique rentreront peut-être aussi dans cette classe de composés. La caféine dégage de l'ammoniaque quand on la fait bouillir avec de la baryte. Cette substance, remarquable surtout par la grande quantité d'azote qu'elle contient, a été analysée récemment par MM. Pfaff, Liebig et Wöhler, qui lui ont trouvé la formule $C^4\ H^5\ Az^2\ O$. En supposant que sous les mêmes influences que l'asparagine, elle se comporte d'une manière analogue, elle pourrait se transformer uniquement, comme cette dernière, en ammoniaque et en acide aspartique.

En effet :

$$C^4\ H^5\ Az^2\ O + 2\,(H^2\ O) = \frac{H^6\ Az^2\ C^8\ H^{12}\ Az^2\ O^6}{2},$$

c'est-à-dire qu'un atome de caféine, en fixant les élé-

mens de 2 atomes d'eau, pourrait se convertir en un demi-atome d'aspartate d'ammoniaque.

Toutefois, n'ayant pu nous procurer qu'une quantité extrêmement petite de caféine, nous n'avons encore constaté que le dégagement d'ammoniaque dont nous avons parlé, et il serait bien possible que les choses se passassent autrement que nous le supposons. Nous nous proposons de revenir sur cette question, et, quant à présent, nous nous bornons à signaler le rapprochement dont il est question plus haut entre l'asparagine et la caféine, et à rappeler que ces deux principes immédiats et l'aspartate d'ammoniaque ne diffèrent, quant à leur composition, que par l'eau que ces matières contiennent en plus ou en moins. Nous sommes loin, au reste, d'attacher à ces idées plus d'importance qu'elles n'en méritent réellement. Cependant en ce qui regarde particulièrement l'asparagine, nos expériences, comme nos analyses, s'accordent toutes à la placer auprès de l'oxamide de M. Dumas et de la benzamide de MM. Wöhler et Liebig, et nous proposons, à cause de cette analogie, de transformer son nom en celui d'*asparamide*, et celui d'acide aspartique en acide *asparmique*.

Il est remarquable que l'asparagine cristallisée contient exactement la quantité d'eau qui lui serait nécessaire pour se transformer en aspartate d'ammoniaque, en admettant que ce sel retienne 1 atome d'eau comme tous les sels ammoniacaux de cette classe; car $C^8 H^{16} Az^4 O^5 + 2 (H^2 O)$, qui représente 1 atome d'asparagine hydratée, représente également 1 atome d'aspartate d'ammoniaque, ou $H^6 Az^2 C^8 H^{12} Az^2 O^6 + H^2 O$.

L'acide aspartique a une grande tendance à se combi-

ner avec un excès de base. L'aspartate de cuivre formé dans le sein même d'une liqueur acide est bi-basique. La chaux et la baryte forment aussi des sous-sels qui sont solubles et cristallisables.

L'action de la magnésie caustique sur l'asparagine ne présente rien de différent de celle de la baryte. Il y a dans ce cas dégagement d'ammoniaque et formation d'aspartate de magnésie qui se présente par évaporation sous forme d'une masse blanche, incristallisable, d'un aspect gommeux. Nous avons inutilement recherché ce sel dans la racine de guimauve où Wittstock dit l'avoir rencontré.

Nous ne décrirons pas plus en détail les propriétés de l'asparagine, de l'acide aspartique et de ses sels, cette étude ayant été faite avec soin par MM. Henry et Plisson. Nous dirons seulement qu'aucune des personnes auxquelles nous avons fait goûter l'acide aspartique et les aspartates, ne leur ont trouvé le goût de jus de viande que M. Plisson avait signalé en quelque sorte comme un caractère particulier à ces matières.

SUR *l'Emploi et la Préparation de l'acide formique;*

PAR J. W. DÖBEREINER.

J'ai précédemment manifesté le désir de voir les médecins versés dans la physiologie et la chimie étudier l'action médicale de l'acide formique, de l'éther for-

mique et du formiate d'ammoniaque; on sait que ce sel peut représenter une combinaison d'acide prussique avec 4 atomes d'eau, d'après la formule $H^3N+CHO^3+HO = CNH+4HO$. Je m'adresse ici à mon ami le docteur Cölreuter de Carlsruhe, et le prie d'essayer si l'on ne pourrait pas, avec le formiate d'ammoniaque, produire sur le corps humain des effets analogues à ceux de l'acide prussique très étendu. J'ajouterai encore une remarque : lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique et le peroxide de manganèse sur le sucre pour obtenir de l'acide formique, on obtient en même temps une matière éthérée qui, lorsqu'on l'a isolée, a l'apparence d'une huile et possède l'odeur d'un mélange d'huiles de cassia et d'amandes amères. Ce produit mérite d'être employé en médecine pour être administré à l'extérieur, par exemple dans les paralysies, ou encore mieux à l'état gazeux comme bain de vapeur d'éther formique.

Relativement aux applications chimiques de l'acide formique, j'ai montré que l'on peut l'employer combiné à un alcali, 1° pour préparer l'oxide de carbone le plus pur, 2° pour réduire les oxides et les chlorides des métaux nobles par la voie humide, et 3° pour séparer dans leurs dissolutions acides les métaux nobles d'avec ceux qui ne le sont pas. Cette réduction et cette séparation des métaux nobles de leur dissolution, se font pour le mieux et presque instantanément, si l'on porte la dissolution à une température voisine de l'ébullition et qu'on y mêle du formiate d'un alcali dissous dans l'eau; si la dissolution qui contient le métal est très faible, il suffit d'y ajouter de l'acide formique dilué. Il se produit alors une vive effervescence, parce que l'acide formique se

change en acide carbonique en s'emparant d'oxigène, et le métal se précipite en poudre très divisée, et si complètement, qu'il n'en reste plus de traces dans la dissolution. On voit, d'après cela, que l'acide formique est un réactif très précieux pour l'analyse chimique. Je m'en sers aussi pour déterminer quantitativement, en recueillant le gaz qui se développe, de très petites quantités d'un métal noble quel qu'il soit.

Si l'on traite par de l'acide formique, ou encore mieux par du formiate de soude, une dissolution de chloride de mercure portée à l'ébullition, il ne se précipite point, comme on sait, de mercure, mais bien du chlorure de mercure, et, en continuant de le traiter par le formiate, ce chlorure n'est pas plus décomposé que le chlorure d'argent. Le changement de chloride en chlorure s'opère si rapidement, et, dans le cas où la dissolution du premier est bien étendue, le chlorure se précipite dans un état de division si parfait, que je proposerais de préparer par le procédé précédent tout le chlorure de mercure qui est destiné à la médecine homœopathique, et lorsqu'on le prépare par sublimation, de le priver du chloride qu'il pourrait contenir en le faisant bouillir avec une dissolution d'un formiate. Je recommande aussi ce moyen aux médecins homœopathiciens pour la préparation d'argent, d'or et de platine très divisés.

J'ai déjà dit, dans le journal de Schweigger-Seidel, que je me sers de la propriété que possède l'acide formique de réduire par la voie humide les oxides de métaux nobles en se changeant en acide carbonique, pour le distinguer de l'acide acétique avec lequel on l'a souvent confondu. Je prends, à cet effet, une dissolution saturée

de nitrate de protoxide de mercure; l'acide acétique y produit de l'acétate de protoxide de mercure qui se sépare en écailles brillantes; l'addition d'acide formique, au contraire, ne produit point de précipité dans cette dissolution, et si l'on chauffe, le mercure s'en sépare à l'état métallique en même temps qu'il se manifeste une vive effervescence.

Une dissolution d'acétate de plomb saturée à froid est aussi un très bon réactif pour l'acide formique; il suffit d'y mêler l'acide formique concentré ou très étendu, pour y produire promptement des cristaux de formiate de plomb qui se présentent en aiguilles brillantes réunies en forme d'étoiles. L'expérience peut se faire en petit dans un verre de montre : une goutte d'acétate de plomb concentré ajoutée à une goutte d'acide formique très faible donne lieu à la formation de cristaux de formiate; on peut enlever l'excès d'acétate de plomb par des lavages à l'alcool; le formiate ne s'y dissout pas.

Voici, d'après ma propre expérience, le procédé le plus avantageux pour se procurer cet acide; il repose sur une oxidation partielle du sucre.

Je dissous une partie de sucre dans deux parties d'eau, je mêle la dissolution dans la chaudière d'un alambic en cuivre avec 2 $\frac{1}{2}$ ou 3 parties de peroxide de manganèse bien pulvérisé; je chauffe jusqu'à environ 60° c. et j'ajoute peu à peu au mélange, et en ayant soin de l'agiter continuellement avec une baguette de bois, 3 parties d'acide sulfurique concentré qui a été d'avance étendu de son poids d'eau. A l'addition du premier tiers de l'acide étendu, il se produit une si vive effervescence qu'il y aurait débordement dans le cas où le volume du

vase ne serait pas quinze fois plus grand que celui du mélange qu'il contient ; en même temps que l'acide carbonique, il se dégage des vapeurs très piquantes d'acide formique ; il faut alors placer sur l'appareil son chapiteau et le mettre en communication avec le tube réfrigérant afin de condenser les vapeurs. Dès que le tumulte de cette première réaction s'est appaisé, on ajoute les deux autres tiers de l'acide sulfurique dans la chaudière, on agite le tout et on distille presque jusqu'à siccité, afin faire passer dans le récipient tout l'acide formique qui de s'est produit. On obtient un liquide limpide, acide, d'une odeur pénétrante ; il se compose d'eau, d'acide formique et d'une matière éthérée. On le neutralise avec un carbonate (la craie est ce qu'il y a de mieux), et l'on évapore ; cette dernière opération doit se faire dans une cornue munie d'un récipient, si l'on veut isoler la matière éthérée qui s'évapore avec l'eau et y reste dissoute ; on l'en sépare en distillant le produit aqueux sur du chlorure de calcium. Une livre de sucre fournit assez d'acide formique pour saturer 5 à 6 onces de carbonate de chaux. Le résidu est du sulfate d'oxidule de manganèse, de l'acide malique artificiel, et une sorte de matière extractive. On peut employer le sulfate de manganèse au lieu de celui de fer, dans la teinture, pour désoxider l'indigo.

Veut-on obtenir de l'acide formique concentré ou de l'éther formique, on sature l'acide formique qu'a produit le sucre avec du carbonate de soude, on évapore la dissolution saline jusqu'à siccité, et on distille 7 parties du sel sec et réduit en poudre, soit avec 10 parties d'acide sulfurique concentré et 4 parties d'eau, soit avec un

mélange de 10 parties d'acide sulfurique concentré et de 6 d'esprit de vin parfaitement rectifié. L'éther formique qui se forme dans ce dernier cas doit être agité, s'il est acide, avec un peu de magnésie calcinée; on le sépare de l'alcool en l'agitant avec un peu d'eau, et on le prive enfin de cette dernière en le distillant sur du chlorure de calcium.

Les propriétés de cet éther sont connues; une des plus remarquables, c'est que, mis en contact avec de l'eau, il reproduit les corps qui le composent, savoir : de l'alcool et de l'acide formique. Lorsqu'il est mélangé d'alcool aqueux, il n'éprouve point d'altération; aussi l'on peut conserver un mélange de 1 partie d'éther formique et de 3 parties d'esprit de vin rectifié (*spiritus formicico-æthereus*).

Je ferai remarquer en finissant que, de toutes les substances végétales, la salicine paraît être celle qui, traitée par le peroxide de manganèse et l'acide sulfurique, fournit la plus grande quantité d'acide formique; que cet acide se forme aussi en mettant de l'acide hydrochlorique concentré en contact avec de l'acide prussique, et laissant reposer le mélange jusqu'à ce que l'odeur d'acide prussique n'y soit plus sensible (1). Dans ce cas, l'acide hydrochlorique détermine l'azote de l'acide prussique à se combiner à l'hydrogène de l'eau qui se trouve présent, pour former de l'ammoniaque; l'oxigène devenu libre se porte sur le carbone de l'acide prussique et forme de l'oxide de carbone; et ce dernier,

(1) Voyez les expériences de M. Pelouze.

au moment qu'il se produit, se combine à de l'eau pour donner de l'acide formique. La formule $CNH + 2HO = NH^3 + CO^2$ et $CO^2 + HO = CO^3H$, rend claire la marche de ces réactions. 1 atome d'acide prussique et 3 atomes d'eau forment, d'après cela, 1 atome d'ammoniaque et 1 atome d'acide formique ; s'il n'y avait point d'acide hydrochlorique, on aurait donc du formiate d'ammoniaque. Geiger a déjà observé cette singulière métamorphose de l'acide prussique; il m'a écrit dernièrement qu'il a préparé du cyanure de potassium pur, et qu'en le faisant bouillir avec de l'eau, il a obtenu de l'acide formique.

Il paraît qu'il se forme de l'acide formique par une désoxidation partielle de l'acide carbonique qui a lieu dans la fermentation d'une dissolution de sucre mise en contact avec du fil de fer ; je n'ai point fait encore de recherches plus approfondies sur ce résultat.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	768,66	— 1,5	86	769,46	+ 0,7	71	769,42	+ 1,0	71	769,73	+ 0,5	84	+ 1,0	— 1,7	Nuageux, brouillard.	N.
2	765,10	+ 0,5	89	763,25	+ 1,3	90	761,53	+ 1,5	91	761,78	+ 0,6	85	+ 1,5	+ 0,3	Couvert brouillard.	S.
3	766,04	— 2,2	85	767,28	— 2,2	80	767,60	— 2,5	80	769,63	— 3,5	90	— 0,5	— 3,5	Couvert, brouillard.	N. E.
4	770,34	— 3,3	86	769,87	— 3,5	84	768,92	— 3,8	85	768,37	— 2,5	85	— 2,5	— 3,8	Couvert, brouillard.	N. E.
5	766,85	— 2,6	80	766,92	— 1,1	75	766,86	— 2,0	77	767,65	— 4,7	90	— 1.1	— 4,7	Couvert, brouillard.	S. E.
6	769,10	— 6,0	95	769,34	— 2,8	90	769,70	— 2,8	90	769,87	— 5,0	100	— 2,8	— 6,5	Nuageux, brouillard.	N.
7	773,37	— 2,7	100	773,30	— 1,5	100	772,92	— 0,7	99	773,42	+ 0,5	100	+ 0,5	— 3,7	Couvert, brouillard.	N. E.
8	773,92	— 0,8	84	773,85	— 0,1	72	773,70	— 0,6	78	774,04	— 3,8	94	— 0,1	— 3,8	Nuageux, brouillard.	N. E.
9	772,82	— 5,7	89	771,68	— 3,7	86	770,55	— 2,5	80	769,94	— 5,5	87	— 2,5	— 6,4	Beau, brouillard.	E. N. E.
10	766,55	— 8,3	89	765 30	— 4,8	85	763,86	— 3,5	87	762,00	— 6,5	99	— 4,8	— 8,5	Beau.	E. S. E.
11	757,40	— 6,2	100	756,02	— 1,0	95	754,73	+ 3,0	84	755,04	+ 1,0	95	+ 3,0	— 7,5	Beau, brouillard.	S. E.
12	754,70	+ 2,3	96	753,95	+ 5,0	75	752,90	+ 5,3	66	754,10	+ 3,8	90	+ 5,3	+ 1,6	Couvert, brouillard.	S. E.
13	755,85	+ 4,3	100	756,90	+ 6,2	99	756,90	+ 6,6	98	759,60	+ 5,2	100	+ 6,6	+ 3,7	Pluie.	E. S. E.
14	761,73	+ 4,0	100	761,80	+ 6,0	99	760,42	+ 7,3	96	761,38	+ 2,8	100	+ 7,3	+ 2,8	Nuageux, brouillard.	N. E. très faib.
15	759,90	+ 2,2	100	759,50	+ 2,5	99	758,80	+ 2,7	98	759,60	+ 1,2	99	+ 2,7	+ 1,2	Couvert, brouillard.	E.
16	759,53	— 1,1	96	758,96	+ 0,5	84	759,20	— 0,3	86	755,72	— 0,8	90	+ 0,5	— 1,1	Quelques éclaircies.	N. E.
17	759,03	+ 0,7	88	758,58	+ 2,0	89	757,83	+ 2,2	63	758,15	+ 1,5	98	+ 2,2	+ 0,0	Couvert, brouillard.	N. E.
18	759,16	+ 1,0	99	759,50	+ 2,3	92	759,50	+ 1,9	88	760,87	+ 0,5	100	+ 2,3	+ 0,5	Couvert, brouillard.	N. E.
19	762,54	+ 1,0	90	762,65	+ 2,0	84	762,45	+ 1,2	88	762,37	+ 0.2	88	+ 2,0	+ 0,2	Couvert, brouillard.	N. E.
20	762,90	— 1,6	80	763,32	— 1,3	80	763,30	— 1,4	80	763,86	— 3,5	85	— 1,3	— 3,5	Couvert, brouillard.	N. E.
21	763,72	— 4,0	79	763,15	— 1,5	66	763,03	— 0,2	58	763,70	— 2,2	64	— 0,2	— 4,5	Beau.	E.
22	768,57	— 4,0	75	768,55	— 1,0	70	768,44	+ 0,5	65	769,76	— 3,0	82	+ 0,5	— 4,8	Beau.	E.
23	771,27	— 4,7	90	771,00	— 1,1	76	770,72	+ 1,2	71	770,65	+ 0,2	80	+ 1,2	— 6,7	Beau.	N.
24	769,10	— 3,6	88	768,15	— 1,2	84	767,45	+ 0,9	78	766,46	— 0,8	96	+ 0,9	— 4,0	Beau, brouillard.	E.
25	963,95	— 4.7	99	763,15	— 1,0	89	762,20	+ 1,6	85	762,17	— 1,2	100	+ 1,6	— 6,6	Beau.	N. E.
26	762,36	— 4,8	100	762,27	+ 1,3	91	762,12	+ 2,5	93	763,16	+ 0,8	100	+ 2,5	— 5,0	Nuageux, brouillard.	S. E. faible.
27	764,58	+ 1,2	100	764,66	+ 4,5	95	763,72	+ 4,2	99	763,63	— 0,5	100	+ 4,5	— 0,5	Couvert, brouillard.	O. faible.
28	760,82	+ 2,3	98	760,24	+ 6,0	92	758,78	+ 6,5	85	756,80	+ 3,3	99	+ 6,5	+ 1,3	Nuageux.	O. S. O.
29	746,10	+ 3,0	100	743 07	+ 6,0	100	739,74	+ 6,7	100	738,10	+ 6,7	100	+ 6,8	+ 1,8	Pluie.	S.
30	745,82	+ 4,3	100	748,60	+ 5,3	100	749,57	+ 5,8	92	751,83	+ 4,3	99	+ 5,8	+ 4,0	Couvert, brouillard.	N. O.
31	753,00	+ 1,0	92	752,50	+ 4,2	83	751,70	+ 3,0	90	747,00	+ 1,2	100	+ 4,2	— 0,5	Couvert, brouillard.	S. O.
1	769,28	— 3,3	88	769,03	— 1,8	83	768,51	— 1,6	84	768,64	— 3,0	91	— 1,1	— 4,2	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	759,27	+ 0,7	95	759,12	+ 2,4	90	758,60	+ 2,9	88	759,47	+ 1,2	94	+ 3,1	— 2,1	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 2,140
3	760,84	— 1,3	93	760,48	+ 2,0	86	759,77	+ 3,0	83	759,39	+ 0,8	93	+ 3,1	— 2,3	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 1,500
	763,06	— 1,3	92	762,80	+ 0,9	86	762,21	+ 1,5	85	762,40	— 0,3	93	+ 1,7	— 2,3	Moyennes du mois.	— 0,3.

Recherches *sur la Structure intime des Corps inorganiques définis, et Considérations générales sur le rôle que jouent leurs dernières particules dans les principaux phénomènes de la nature, tels que la conductibilité de l'électricité et de la chaleur, le magnétisme, la réfraction (simple ou double) et la polarisation de la lumière ;*

Par A. M. Gaudin.

PREMIÈRE PARTIE.

Nouvelle manière d'envisager les corps gazeux, avec son application à la détermination du poids relatif des atomes (1).

Chaque jour la théorie atomique, en se perfectionnant, fait faire de nouvelles conquêtes à la chimie philosophique; à tel point, que nous touchons au moment de voir cette dernière science jeter une vive clarté sur la source des nombreux phénomènes que nous offrent les fluides impondérables; il est donc du devoir des chimistes et des physiciens d'émettre leurs idées et d'appeler la discussion sur les points de la théorie atomique qui sont encore indécis; car ce ne sont pas les faits qui

(1) C'est M. Ampère qui le premier a attiré l'attention sur ce sujet, mais il ne l'a pas traité de la même manière, et en a tiré des conclusions différentes.

manquent, ils fourmillent, au contraire, et n'attendent plus, pour porter tous leurs fruits, qu'une théorie qui puisse les enchaîner les uns aux autres.

L'incertitude dissipée de ce côté, il serait plus facile de fixer le nombre des atomes contenus dans ces groupes, appelés molécules, qui sont l'essence des corps; et par suite, en étudiant les cristaux, de pressentir la disposition relative des atomes et celle des molécules entre elles. Un solide ainsi formé, il s'agirait de déterminer la direction des files ou des tranches d'atomes qui le traversent, et d'assigner le rôle qu'elles jouent dans la modification ou la déviation des ondulations de l'éther qui se propagent à travers sa masse. Pour peu qu'il y eût d'accord entre la théorie et l'expérience, il faudrait regarder la première, je ne dis pas comme vraie, mais comme vraisemblable, et cela nous suffirait; car c'est seulement le premier pas qu'il importe de faire sur une route obscure et jusqu'ici impénétrable; en effet, s'il nous était donné de connaître au juste la forme d'une seule molécule, qui doute que nous ne pussions bientôt découvrir le reste?

Comprenant toute l'importance de ce sujet, mes pensées ont été pendant long-temps tournées vers lui; et j'ose espérer que ce n'a pas été en vain. Je n'ai encore donné qu'un léger degré de publicité à mes idées, m'étant borné à les annoncer; je viens donc aujourd'hui présenter quelques développemens qui se rattachent à divers paragraphes de la note que j'ai fait lithographier en octobre 1831.

En fait de poids atomiques, tant qu'il ne s'agit que de leurs chiffres décimaux, nous pouvons les admettre les

yeux fermés, s'ils nous viennent de MM. Berzélius et Dumas (1) : leur habileté consommée, leur savoir, leur exactitude et leur franchise nous sont un sûr garant de la vérité ; mais s'il est question d'un nombre atomique moléculaire, sur lequel ils diffèrent eux-mêmes, c'est là de la théorie, et tous les chimistes, quelque petits qu'ils soient, sont appelés à prendre part à la discussion ; c'est donc avec quelque défiance de ses forces, mais poussé par un ardent désir de connaître la vérité, que l'élève de l'un d'eux se hasarde à combattre ses maîtres.

Pour éviter autant que possible les répétitions et rendre le langage plus précis, il importe de définir les termes dont nous allons nous servir, et d'en admettre de nouveaux.

Nous établirons donc une distinction bien tranchée entre les mots *atome* et *molécule*, et cela avec d'autant plus de raison, que, si jusqu'à ce jour on n'est pas parvenu aux mêmes conclusions que moi, c'est uniquement faute d'avoir établi cette distinction.

Un *atome* sera pour nous un petit corps sphéroïde homogène, ou point matériel essentiellement indivisible, tandis qu'une *molécule* sera un groupe *isolé* d'atomes, en nombre quelconque et de nature quelconque.

Afin d'écarter les périphrases, et au lieu de dire : Une molécule composée d'un, de deux, de trois, de quatre, de cinq, de plusieurs atomes, etc., nous ferons suivre le substantif molécule de l'adjectif monatomique, bia-

---

(1) Je ne parle ici que des chimistes qui se sont occupés le plus spécialement de perfectionner les tables atomiques.

tomique, triatomique, tétratomique, pentatomique, polyatomique, etc.

Puisque le nombre atomique moléculaire (1) est ce qu'il nous importe le plus de connaître, il est essentiel de donner à nos termes toute la précision dont ils sont susceptibles ; ainsi donc M désignant un atome d'un métal quelconque, $M\dot{M}$ ou mieux encore $\underline{\dot{M}}$ de M. Berzélius, sera toujours appelé sous-oxide ou oxidule, $\dot{M}$ toujours appelé protoxide, $\underline{\ddot{M}}$ sesqui-oxide, et $\ddot{M}$ deutoxide; il en sera de même pour les sulfures, les chlorures, etc., et nous dirons oxidule de cuivre, protoxide de potassium, sesqui-oxide d'aluminium, deutoxide de titane, tri-chlorure d'arsenic, quadri-chlorure de titane, quinti-sulfure de potassium.

Cela entendu, et comme conséquence de la loi de M. Gay-Lussac, nous poserons en principe avec M. Ampère, que dans tous les corps gazeux à même pression et même température, les molécules sont sensiblement à la même distance; remarquons bien que je dis sensiblement, et que j'admets, avec M. Berzélius, une certaine déviation qui ne permet pas d'obtenir immédiatement le vrai poids atomique relatif, pour les corps autres que les gaz permanens et leurs composés, avec quelle précision que la densité de la vapeur ait été prise; déviation qui néanmoins peut influer tout au plus sur les dernières décimales, sans jamais pouvoir atteindre les chiffres les plus significatifs.

---

(1) Nombre d'atomes contenus dans la molécule des corps considérés.

Tout le monde sait qu'un volume de chlore, en se combinant avec un volume d'hydrogène, donne deux volumes de gaz hydrochlorique; puisque (par hypothèse) les molécules, dans les gaz simples, sont à la même distance, il s'ensuit que si les particules du chlore et de l'hydrogène sont des atomes, elles ne peuvent se combiner que 1 à 1; mais alors les particules de gaz hydrochlorique se trouveront deux fois moins nombreuses, sous l'unité de volume, que ne l'étaient celles des gaz composans; et par suite, à une distance égale à $\sqrt[3]{2}$, celle des particules gazeuses simples entre elles étant $\sqrt[3]{1}$ (1), c'est-à-dire prise pour unité; donc, pour que l'hypothèse se vérifie, il faut que les particules primitives puissent se diviser en deux; donc elles ne sont pas des atomes.

On objectera qu'il pourrait bien se faire que les molécules de gaz hydrochlorique se tinssent à la distance $\sqrt[3]{2}$, puisque parmi les métaux mêmes on observe

---

(1) En supposant les particules rangées dans un cube, à angles droit les unes des autres, il est évident que les quantités qu'en contiendrait le cube seraient en raison inverse du cube des distances qu'elles observeraient entre elles; en sorte que, pour des nombres connus, les distances correspondantes seraient comme les $\sqrt[3]{}$ de ces nombres. Il est vrai que nous devrions, à la rigueur, prendre le système tétraédrique régulier plutôt que le cube; mais outre que le calcul en serait beaucoup plus compliqué, il nous donnerait un résultat si peu différent du premier, que cette autre considération nous devient inutile.

ce rapport (1); c'est pourquoi nous allons continuer la série des combinaisons.

Un volume de gaz oxigène, en se combinant avec deux volumes de gaz hydrogène, donne deux volumes de vapeur d'eau, si les particules sont des atomes; et pour que toutes les molécules soient identiques, il faudra que chaque particule d'oxigène s'approprie 2 particules de gaz hydrogène; il y aura donc 3 particules en tout dans chaque molécule d'eau, et le nombre de celles-ci sera égal à celui des particules d'oxigène préexistant, c'est-à-dire *un volume* dilaté à deux volumes; donc leur nombre sera $\frac{1}{2}$ pour l'unité de volume, et leur distance $\sqrt[3]{2}$ comme pour le gaz hydrochlorique.

Un volume de gaz azote, en se combinant avec trois volumes d'hydrogène, donnerait (si cela pouvait se faire immédiatement) deux volumes de gaz ammoniac; pour qu'il n'y eût pas division des particules, il faudrait que 3 particules d'hydrogène vinssent se grouper autour d'une particule d'azote, ce qui en ferait 4 en tout pour une molécule de gaz ammoniac; de plus celles-ci occuperaient deux volumes après la combinaison : leur quantité relative serait donc $\frac{1}{2}$, et leur distance $\sqrt[3]{2}$, comme pour le gaz hydrochlorique et la vapeur d'eau.

On parvient aux mêmes résultats et aux mêmes conséquences en discutant la manière d'être des gaz oxides d'azote; en comparant la densité des vapeurs de brôme

(1) Potassium et sodium? arsenic et antimoine?

et d'iode à celle des gaz hydrobrômique et hydriodique ; et, pour les gaz acide carbonique et oxide de carbone, en prenant, pour signe représentatif de leur molécule, les formules $\ddot{C}$ et $\dot{C}$ que personne ne conteste.

La composition bien connue de l'alcool donne une particule d'oxigène, 2 de carbone et 6 d'hydrogène ; en tout 9 volumes occupant après la combinaison 2 volumes seulement, soit un espace double de l'oxigène contenu ; ce qui réduit les molécules à $\frac{1}{2}$, et donne pour leur distance $\sqrt[3]{2}$.

Il en serait de même pour l'éther sulfurique ; car sa composition et sa densité montrent qu'un volume d'oxigène, avec 4 vol. vapeur de carbone, et 10 vol. de gaz hydrogène s'y trouvent condensés au double du gaz oxigène. Bien plus, tous les corps dont la vapeur a été pesée et analysée, sont dans le même cas ; nous voyons donc que dans les composés, en supposant la particule de gaz simples être un atome, nous conservons toujours la loi posée en principe ; seulement la condition que nous nous sommes imposée de ne point diviser les particules, nous a obligé d'y déroger dès le premier abord, et nous n'avons cessé depuis de la trouver en défaut ; preuve convaincante qu'il y a quelque vice caché ; mais continuons.

D'après M. Dumas, la densité de la vapeur de mercure, rapportée à l'air, est de 6,976 ; comparée au gaz oxigène, elle devient 6,321. Si les particules de l'oxigène et du mercure étaient indivisibles, la plus petite quantité de mercure qui pût se combiner à l'oxigène serait de 632,1, pour 100 d'oxigène ; or, on trouve par expé-

rience que c'est 1265,8, sensiblement le double de 632,1; il est impossible alors que pareille combinaison ait lieu sans que notre particule d'oxigène se divise en 2 ; donc elle n'est pas un atome. Le seul moyen d'échapper à cette conséquence est de supposer que les particules de la vapeur de mercure sont en nombre $\frac{1}{2}$ et à la distance $\sqrt[3]{2}$; mais avec cette supposition, nous serions amenés à ce résultat absurde, savoir : si dans les gaz et les vapeurs contenant plusieurs élémens, le nombre des molécules est toujours $\frac{1}{2}$ et leur distance $\sqrt[3]{2}$; ces nombres étant égaux à l'unité dans les gaz simples, il y a néanmoins des corps simples qui suivent la loi des corps composés !...

M. Dumas a trouvé pour densité de la vapeur des perchlorures de titane et d'étain, rapportée à l'air, 6,836 et 9,1997, soit 6,194 et 8,3361 si on les compare au gaz oxigène ; or, dans un volume de ces chlorures, il y a bien sûr 2 vol. de chlore : retranchant donc 4,4265 de

6,194	et	8,3361
4,4265		4,4265
1,7675		3,9096

on a 176,75 et 390,96 pour poids atomique du titane et de l'étain, ce qui ferait naître la même objection que pour le mercure, à moins qu'on ne suppose avoir pour ces corps le nombre $\frac{1}{2}$, la distance étant $\sqrt[3]{2}$.

Cette revue minutieuse des principales combinaisons est plus que suffisante, par ses résultats, pour nous décider à supposer la division des particules ; mais j'ajou-

terai encore une preuve convaincante de la nécessité de cette division ; et ce sera encore M. Dumas qui me fournira des données précieuses pour cela. On sait qu'il a déterminé la pesanteur spécifique de la vapeur de soufre : le nombre auquel il s'est arrêté est 6,617, par rapport à l'air ; d'après cela, si l'on suppose les particules de vapeur de soufre et des gaz oxigène ou hydrogène indivisibles, on a pour formule de l'acide sulfurique concentré $\overset{\therefore\therefore}{S} + 3\dot{\underline{H}}$, résultat absurde sans contredit ; donc les particules des gaz simples sont divisibles, donc ce ne sont pas des atomes.

Reprenons les combinaisons des gaz ; et puisque les particules sont toujours censées à la même distance, pour une même pression et une même température, nous dirons 1, 2, 3 particules, au lieu de 1, 2, 3 volumes, et substituerons même le mot molécule à celui de particule, puisque celle-ci est réputée maintenant contenir plusieurs atomes.

Une molécule de gaz hydrogène, en se combinant avec une molécule de chlore, donne 2 molécules de gaz hydrochlorique ; pour que la combinaison se fasse et que les molécules composées observent la même distance que celles des gaz composans (fig. 1), *il faut* et il suffit que chaque molécule composante se divise en deux ; jusqu'à ce qu'on prouve que ces moitiés de molécule se divisent ultérieurement, nous les tiendrons pour atomes ; donc les gaz hydrogène chlore et hydrochlorique sont biatomiques *au moins* (1).

---

(1) Je n'ai pas assez examiné les sels qui contiennent de

Une molécule de gaz oxigène, en se combinant à deux molécules de gaz hydrogène, donne deux molécules de vapeur d'eau; or, pour que les molécules de vapeur d'eau formées conservent entre elles la même distance que celles des gaz composans, *il faut* et il suffit (fig. 2) que la molécule d'oxigène se partage en deux, et que chaque moitié vienne s'unir à une molécule biatomique d'hydrogène; donc le gaz oxigène est biatomique, et la vapeur d'eau triatomique.

Trois molécules de gaz hydrogène, en se combinant à une molécule de gaz azote, donneraient deux molécules de gaz ammoniac; pour que cela eût lieu sans déroger à la loi, *il faudrait* et il suffirait (fig. 3) que l'une des molécules d'hydrogène et celle de gaz azote se coupassent en deux, et que chaque paire de ces moitiés vînt s'unir à une molécule biatomique d'hydrogène; donc le gaz azote est biatomique, et le gaz ammoniac tétratomique.

En comparant la densité des vapeurs de brôme et d'iode à celle des gaz hydrobrômique et hydriodique, on reconnaît que ces vapeurs se combinent avec le gaz hydrogène, absolument comme le chlore; donc enfin, les gaz chlore, hydrogène, oxigène et azote, les vapeurs de brôme et d'iode sont biatomiques; et puisque leur poids atomique relatif ne peut manquer d'être dans le même rapport que leur poids biatomique relatif, il s'ensuit que le poids atomique des corps simples désignés ci-dessus est proportionnel à la densité de leur gaz ou va-

---

l'azote, du fluor, du chlore, du brôme et de l'iode, pour pouvoir affirmer que leur molécule ne contient pas plus de 2 atomes.

peur ; donc, en prenant l'oxigène pour 100, ou mieux encore pour unité (1), on a :

Hydrogène........	0,062398
Azote...........	0,88518
Oxigène.........	1,00000
Chlore..........	2,21326
Brôme..........	4,89153
Iode............	7,89750

poids admis généralement.

La densité de la vapeur de mercure, rapportée au gaz oxigène, est de 6,321, comme nous l'avons déjà vu : nous comparons ici une molécule de mercure à une molécule *biatomique* d'oxigène ; il s'ensuit que le poids de la molécule de mercure, rapportée à l'*atome* d'oxigène, serait le double de ce nombre = 12,642 ; or, c'est sensiblement le poids de son atome, car aucun chimiste n'a jamais admis un nombre moitié moindre ; donc la vapeur de mercure est monatomique, donc ses particules sont des atomes.

Un volume d'acide carbonique renferme un volume d'oxigène ; par suite, une molécule d'acide carbonique renferme deux atomes d'oxigène ; personne n'admettant pour ce corps ni plus ni moins de deux atomes d'oxigène pour un atome de carbone, on est forcé de conclure que le poids atomique du carbone est à celui de l'oxigène comme le poids du carbone contenu est à la moitié de

(1) C'est la simplicité que cela donne au calcul du poids des vapeurs rapporté au gaz oxigène qui me détermine à prendre le poids de l'atome d'oxigène pour unité plutôt que pour 100.

l'oxigène contenu ; soit : : 76,438 : $\frac{200,00}{2}$ = 0,76438, l'oxigène étant 1.

Bore.

L'acide borique est composé de 45,401 de bore pour 100 d'oxigène ; par conséquent son chlorure contiendra 442,652 de chlore pour la même quantité de bore : d'un autre côté, M. Dumas a trouvé 3,942 pour la densité de ce chlorure rapportée à l'air, soit 3,571 si on la compare au gaz oxigène ; ainsi quand 2 atomes d'oxigène pèsent 1, une molécule de chlorure de bore pèse 3,571 : elle pèsera donc 7,142 si on la rapporte à l'atome d'oxigène ; retranchant les $\frac{442,652}{48,053}$ = 6,477, on a 7,142 :

$$\begin{array}{r} 7,142 \\ -\ 6,477 \\ \hline =\ 0,665 \end{array}$$

pour poids de l'atome de bore : or, M. Berzélius prend 1,36204 qui est sensiblement le double de celui-ci ; donc la particule qu'il regarde comme un atome est divisible en deux, donc elle n'est pas un atome, et 0,68102 est le vrai nombre ; car si cela n'était pas, 1,36204 particule *indivisible* du bore prendrait 3 d'oxigène pour passer à l'état d'acide borique, et 13,27956 de chlore pour devenir chlorure de bore ; ainsi 13,27956 + 1,36204 = 14,6416 serait la molécule comparée à l'atome d'oxigène, et *de toute nécessité* 7,32080 deviendrait la pesanteur spécifique de sa vapeur comparée au gaz oxigène ; or, cela ne pourrait être sans retomber dans notre premier système ; donc enfin 0,68102 est le vrai poids relatif de l'atome de bore. Le même calcul, appliqué au gaz

acide fluo-borique, conduirait à la même conséquence; il suit de là que le bore se combine à l'oxigène dans le rapport de 2 à 3, comme M. Dumas le soutient depuis long-temps contre M. Berzélius.

Silicium.

D'après M. Berzélius, 2,77312 de silicium prennent 3 d'oxigène, pour devenir silice; ils prendraient par conséquent $6 \times 2,21326$ de chlore $= 13,27956$ pour passer à l'état de chlorure de silicium. Supposant, avec ce célèbre chimiste, que 2,77312 est le poids de la particule *indivisible* de silicium, il s'ensuivrait que 16,05268 serait aussi le poids de la molécule de son chlorure non susceptible de partage, l'atome d'oxigène étant pris pour unité, et 8,02634 si on la comparait à la molécule biatomique; mais M. Dumas a trouvé par expérience seulement 5,381 qui n'en est que les $\frac{2}{3}$; donc le poids atomique de M. Berzélius est trop fort de $\frac{1}{3}$.

Si au contraire on adopte pour la silice la formule $\ddot{S}i$, on a 1,84874 de silicium pour 2 d'oxigène, ou $4 \times 2,21326 = 8,85304$ de chlore pour la même quantité de silicium dans le chlorure, qui donne alors pour densité de sa vapeur comparée au gaz oxigène :

$$\frac{1,84874 + 8,85304}{2} = 5,350,$$

ce qui s'accorde sensiblement avec 5,381 trouvé par M. Dumas. Même résultat, si l'on appliquait ces calculs au gaz fluo-silicique; donc 1,84874 est le vrai poids

atomique du silicium, et $\ddot{Si}$ est la formule de la silice.

Au lieu de cette formule M. Dumas adopte celle de $\dot{Si}$ qui lui donne 0,92437 pour le poids atomique du silicium. Dans la supposition du gaz oxigène monatomique, on serait forcé d'adopter son opinion ; mais en le maintenant biatomique, la molécule de chlorure de silicium *en vapeur* devient $\underline{Si}Ch^4$ au lieu de $SiCh^4$, ce qui est moins vraisemblable ; car les deutoxides de titane et d'étain (bien reconnus aujourd'hui pour contenir 2 atomes d'oxigène), auxquels la silice ressemble tant par ses propriétés chimiques, donnent absolument $TiCh^4$ et $SnCh^4$ pour la molécule indivisible de leur chlorure, pesant respectivement 6,836 et 9,1997 ; cependant pour achever de décider la question, il faudrait recourir à d'autres considérations ; pour cela voyons les objections que M. Berzélius y oppose lui-même, et aussi les raisons qu'il donne à l'appui du poids qu'il assigne, tant au bore qu'au silicium ; voici ce qu'il dit :

« Parmi les borates on ne connaît qu'un sous-borate « potassique, dans lequel l'oxigène de l'acide soit *triple* « de celui de la base ; dans le borate magnésien naturel, « l'oxigène de l'acide est quadruple de celui de la base, « et dans les sels avec excès d'acide, il contient douze « fois autant d'oxigène que la base. » Et plus loin :

« Voici les raisons qui me déterminent à ne pas « adopter l'opinion de M. Dumas. Si l'acide borique « était $\underline{\dddot{B}}$, sa capacité de saturation serait *probablement* « égale au tiers de la quantité d'oxigène qu'il renferme ; « *car tous les acides ainsi composés ont cette capacité* « *de saturation* ; mais jusqu'à présent *il n'a pas été*

« *possible d'obtenir avec l'acide borique de semblables*
« *combinaisons*. L'hypothèse qui consiste à admettre
« que la combinaison neutre résulte de 4 *atomes de*
« *radical et de* 6 *atomes d'oxigène ne s'accorde pas avec*
« *la composition des autres sels*; ajoutons à cela que la
« combinaison naturelle d'acide borique et de magnésie,
« connue sous le nom de boracite, et qui forme des cris-
« tallisations si remarquables, résulte, d'après l'hypo-
« thèse de Dumas, de 3 *atomes de base* et de 4 *atomes*
« *d'acide*, tandis que d'après la mienne, ce sel est com-
« posé dans le rapport ordinaire, de 3 atomes de base
« et de 2 atomes d'acide; j'adopte donc, en attendant
« d'autres expériences, la formule $\underline{\dddot{B}}$, et le poids ato-
« mique 136,206 comme le plus vraisemblable. »

Puisque, d'après M. Dumas et moi, l'acide borique est $\underline{\dot{B}}$, les corps de la nature qui ont le plus d'analogie avec lui sont l'acide oxalique $\underline{\dddot{C}}$ et l'acide aluminique ou alumine $\underline{\dddot{Al}}$; eh bien! si $\dot{M}\underline{\dddot{B}}^2$ sont les sels les plus stables formés avec notre acide borique, $\dot{M}\underline{\dddot{C}}^2$ et $\dot{M}\underline{\dddot{Al}}^2$ ne sont-ils pas pareillement les oxalates les plus stables, et les seuls aluminates bien caractérisés qui existent dans la nature? Qui ne connaît en effet les oxalates acidules de potasse, de soude et d'ammoniaque, le spinelle, le gahnite et le plomb gomme; le borate acide de potasse ne correspond-il pas à l'oxalate acide de même base; et quant à la boracite $\dot{Mag}^3\underline{\dddot{B}}^4$, qui doute d'obtenir ou de trouver un jour ses analogues $\dot{M}^3\underline{\dddot{C}}^4$ ou $\dot{M}^3\underline{\dddot{Al}}^4$?

Si, au contraire, on prend avec M. Berzélius $\ddot{B}$ ou $\underline{\dddot{B}}$ pour l'acide borique, le premier corps entre dans la catégorie du soufre ; or les sels $\dot{M}\dddot{B}$ analogues aux sulfates neutres *existent à peine* (il le dit lui-même) ; on ne trouve pas non plus, dans la famille si nombreuse des sulfates, de sels analogues à $\dot{M}\dddot{B}^4$ ou $\dot{M}^3\dddot{B}^4$, de plus l'acide $\underline{\dddot{B}}$ est un monstre ; donc le bore, déjà si ressemblant au carbone, hurle de se trouver assimilé au soufre, donc l'acide borique est $\underline{\dddot{B}}$.

Au sujet de la silice M. Berzélius dit :

« *L'acide silicique* se combine avec les bases dans des « proportions telles, qu'il renferme 1, 2, 3 ou 6 fois « autant d'oxigène que la base. La proportion la plus « ordinaire est celle de 3, et la combinaison la plus « commune dans le règne minéral, qui est le feldspath, « est un silicate double potassique et aluminique, com- « posé de telle manière que si on échange le silicium « contre le soufre, on obtient de l'alun. Ces circons- « tances donnent lieu de croire que l'acide silicique « contient, comme l'acide sulfurique, 3 atomes d'oxi- « gène. A la vérité le fluoride silicique se combine avec « les fluorures dans la proportion où il contient *deux* « *fois autant de fluor que le fluorure ; mais on ne peut* « *conclure de ce fait que l'acide silicique renferme* « *seulement deux atomes d'oxigène ;* car un acide qui « aurait cette composition ne pourrait pas se combiner « avec une base contenant 3 atomes d'oxigène dans une « proportion telle que l'oxigène de la base fût à celui « de l'acide comme 1 : 3, *parce que dans le feldspath*

« *il y aurait 2 atomes d'alumine sur 9 atomes de si-*
« *lice* (1), tandis que d'après la formule $\dddot{Si}$, ils sont
« dans le rapport de 2 à 3. »

Dans la nature, les silicates sont $\dot{M}^3\ \dddot{Si}$ et $\dot{M}^3\ \dddot{Si}^2$; quant à ceux répondant à $\dot{M}\ \dddot{Si}$, *il n'en existe pas de cristallisés*; cependant si $\dddot{Si}$ représentaient bien la silice, ils devraient, comme correspondant aux sulfates neutres, être le plus répandus. Que conclure de là, sinon que la formule ne représente pas bien l'espèce minérale; en effet, si nous faisons $2\ \dddot{Si} = 2\ \ddot{Si}$, nous aurons

$$\dot{M}^3\ \dddot{Si} = \dot{M}^6\ \dddot{Si}^2 = \dot{M}\ \ddot{Si}^3 = \dot{M}^2\ \ddot{Si}$$

$$\dot{M}^3\ \dddot{Si}^2 = \dot{M}\ \ddot{Si}$$

$$\text{et}\ \dot{M}\ \dddot{Si} = \dot{M}^2\ \ddot{Si}^3.$$

Ainsi le premier silicate répond à un sous-carbonate, le second aux carbonates neutres, et le troisième représenterait les sesqui-carbonates.

Les hydro-silicates de zinc et de cuivre ont une telle ressemblance avec les hydro-carbonates de même base, qu'on les a souvent méconnus ou confondus. Que dis-je!

---

(1) C'est créer des objections où il n'en existe pas; car si l'on admet dans le feldspath 2 molécules d'alumine, il faut admettre en même temps 2 molécules de potasse; alors pourquoi ne prendre que trois molécules de silice pour deux de potasse? donnons-leur-en quatre ou six pour leur part, et si nous prenons la moitié du tout, nous aurons une molécule de tri-silicate d'alumine contre une molécule de tri-silicate de potasse, ou bien du quadri-silicate avec du bi-silicate, comme l'on voudra.

la formule des pyroxènes $\ddot{M}^3\,\dddot{Si}^4 + \ddot{M}^3\,\dddot{Si}_4$ se traduit en celle beaucoup plus simple $\dot{M}\,\ddot{Si} + \dot{M}\,Si$, qui est précisément un proto-silicate double : il y a donc dans la nature des silicates doubles de chaux et de magnésie, de chaux et de fer, aussi bien que des carbonates doubles des mêmes bases.

M. Berzélius a bien raison de regarder le feldspath comme type de certains silicates doubles ; mais on peut avec tout autant de vraisemblance admettre 6 molécules de silice que 4, et considérer ce sel comme un tri-silicate double au lieu d'un bi-silicate double : l'oxigène des bases sera toujours à celui de la silice : : 4 : 12 : : 1 : 3 ; d'ailleurs, quand cela ne serait pas, le rapport de 2 à 5 qui existe pour les phosphates et les arseniates neutres, n'autorise-t-il pas bien d'autres exceptions ? Enfin je ne puis mieux terminer cette discussion, déjà si longue, qu'en citant ce paragraphe de M. Berzélius.

Silicate calcique.

« On le rencontre dans la nature à *l'état cristallisé.* « Les minéralogistes lui ont donné le nom de *spath* en « tables (1). Dans ce sel, l'oxigène de l'acide *est double* « *de celui de la base.* On trouve dans le règne minéral « encore une autre combinaison de chaux et d'acide si- « licique, dans laquelle celui-ci renferme *trois fois au-* « *tant d'oxigène que celle-là* (2) *mais cette dernière*

(1) C'est un silicate de chaux analogue au carbonate de même base.

(2) Ce silicate correspond à un sesqui-carbonate.

« *combinaison n'est pas cristallisée* et peut *fort bien* « n'être qu'un *mélange accidentel.* »

Si nous adoptions le nombre atomique de M. Dumas, la formule du feldspath deviendrait $\underline{\dddot{A}}\,\dot{Si}^6 + \dot{K}\,\dot{Si}^6$, les autres $\dot{M}^4\,\dot{Si}$, $\dot{M}^2\,\dot{Si}$ et $\dot{M}^2\,\dot{Si}^3$ ne seraient pas plus vraisemblables ; d'ailleurs pourquoi l'hydrate de ce protoxide ne se dissoudrait-il pas sous l'influence des acides puissans, tandis qu'il reste en dissolution même dans l'eau ? Cela montre donc qu'il ne faut accuser que sa formule de cette anomalie sans exemple, d'autant mieux qu'en adoptant $\ddot{Si}$, cela met la silice au rang de l'acide carbonique et des deutoxides de titane, d'étain, de platine, de manganèse et de chrôme ; et en effet, tout autre corps en dehors de ceux-ci ne peut plus se prêter au moindre rapprochement.

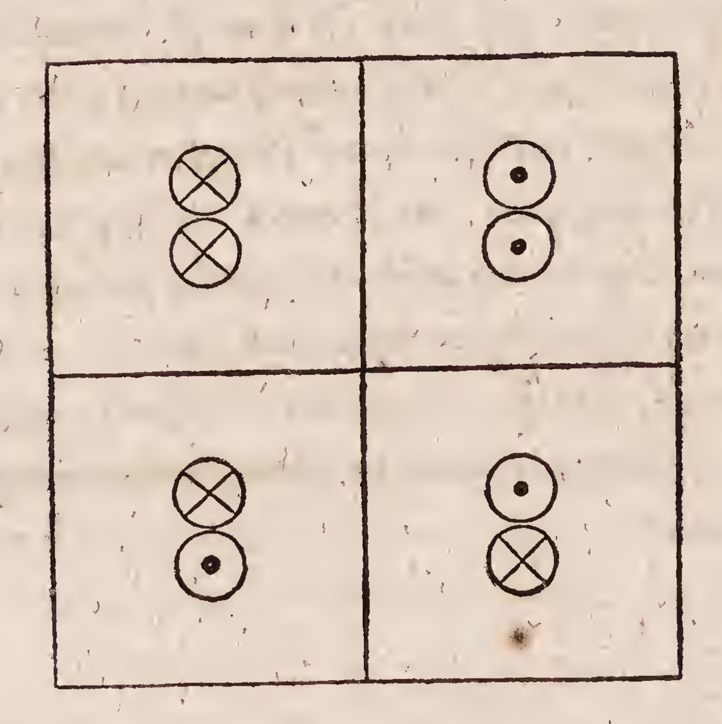
Quant à l'argent, au colombium, au sodium et au tungstène, que je crois avoir un poids atomique moitié moindre que ceux que leur assigne M. Berzélius, je n'en parlerai pas encore, et cela avec d'autant plus de raison, qu'ils me seront inutiles pour l'exposition de mon système de groupement des atomes et des molécules, à l'exposition duquel je prélude par ce mémoire : il me suffira même d'employer les corps suivans, sur le poids atomique desquels je ne conserve plus la moindre incertitude. Voici ces poids que j'emprunte presque tous à M. Berzélius.

Poids atomique relatif de quelques corps simples, l'atome d'oxigène étant pris pour unité.

Hydrogène....	0,062398	Titane........	3,60000
Bore.........	0,68102	Cuivre.......	3,95695
Carbone......	0,76438	Zinc.........	4,03226
Oxigène......	1,00000	Potassium.....	4,89916
Magnésium....	1,58352	Sélénium.....	4,94583
Aluminium....	1,71166	Étain.........	7,35294
Silicium......	1,84874	Barium........	8,5688
Soufre........	2,01165	Platine.......	12,33499
Calcium......	2,560019	Mercure......	12,65823
Fer..........	3,39205	Plomb........	12,94498

FIGURE I.

Chlore et hydrogène.



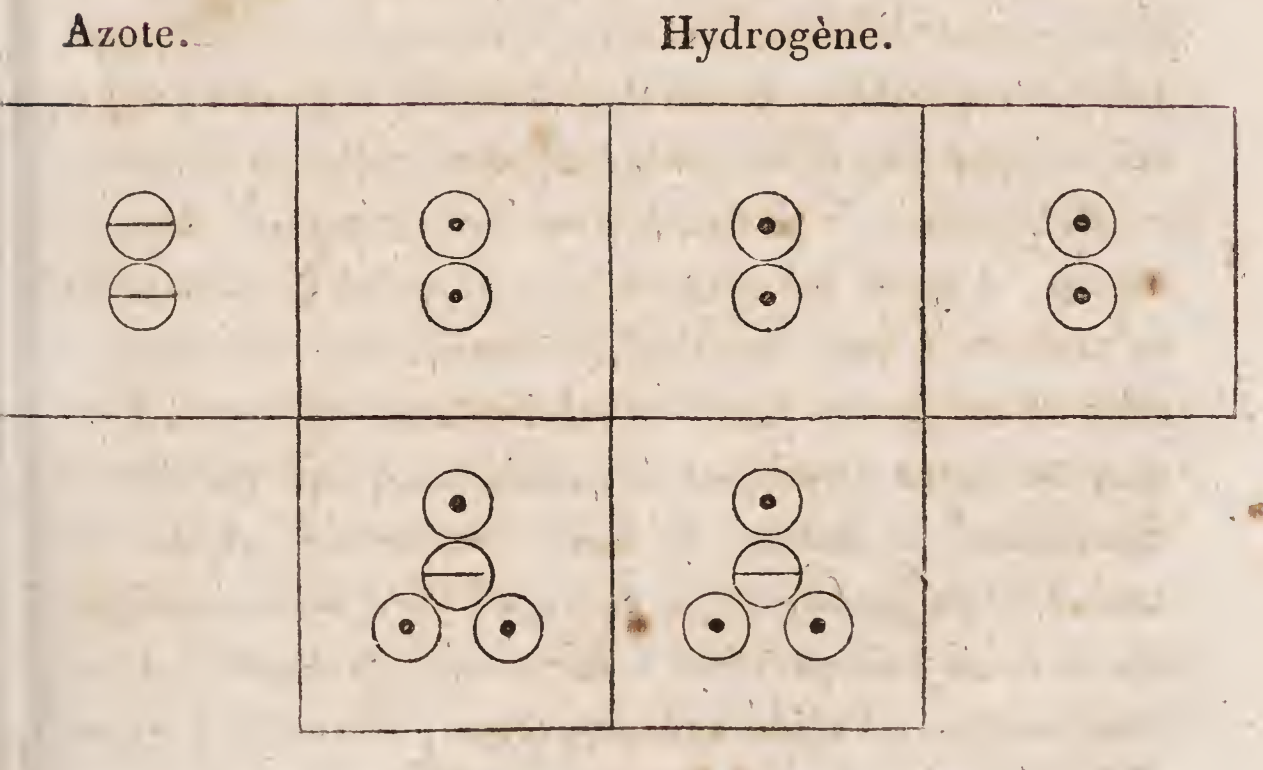
donnent gaz hydrochlorique.

FIGURE II.

Oxigène. *Hydrogène.*

Vapeur d'eau.

FIGURE III.



Gaz ammoniac.

SUR *la Composition de l'acide acétique;*

PAR M. C. MATTEUCCI.

La puissante influence de l'opinion de M. Berzélius sur celle des autres chimistes s'était jusqu'ici opposée à la manière de représenter les combinaisons organiques par les composés binaires qui peuvent résulter de l'union de leurs élémens. Néanmoins, les belles recherches de M. Gay-Lussac sur l'alcool et l'éther, celles de Chevreul sur les corps gras, et enfin les dernières de MM. Dumas et Boulay sur les éthers, ont certainement mis hors de doute que les combinaisons organiques bien déterminées, c'est-à-dire qui ont un point constant d'ébullition et de solidification, et une pesanteur spécifique constante, doivent avoir leurs molécules disposées et combinées par des lois constantes. Beaucoup d'acides végétaux, ayant une composition déterminée, un point constant de fusion et d'ébullition, s'unissant avec des composés inorganiques, d'après les mêmes lois, doivent certainement se réduire à une manière de composition analogue à celle de minéraux. C'est en étudiant sur ces corps l'action des agens physiques et chimiques qu'on parvient à déterminer la nature de cette composition. C'est un travail de ce genre que j'ai entrepris sur l'acide acétique, que je crois être parvenu à démontrer analogue dans sa composition à l'acide hydrocyanique, c'est-à-dire formé d'hydrogène et d'oxide de carbone. On sait que la com-

position de l'acide acétique est représentée en volumes par la formule $H^6+C^8+O^3+$ un volume d'eau essentielle H^2O, et qu'on ne doit pas par conséquent regarder tout formé dans l'acide, mais bien avec ses élémens tout autrement combinés. Si maintenant on réduit l'acide acétique à ses combinaisons binaires, on a $C^8+H^8O^4$, mélange d'eau et de carbone, ce qui n'est pas d'accord ni avec l'action des agens sur ce corps, ni avec les idées que nous avons des acides en général. On peut même exprimer l'acide acétique par la formule $H^6C^4+(C^4O^4H^2)$, c'est-à-dire par un oxalate d'hydrogène carboné. Mais on voit que, dans ce cas, la capacité de saturation de l'acide serait diminuée par l'union de l'hydrogène carboné qui jouait le rôle de base ; en outre aucun corps, pas même la potasse, en agissant sur l'acide acétique, ne produit d'acide oxalique. Également on a la composition de l'acide acétique par une combinaison d'acide formique et d'hydrogène carboné. Pour voir si cela était vrai, j'ai mêlé parties égales d'acide sulfurique et d'acide acétique ; j'ai laissé le mélange à soi-même. Après un long contact, en ajoutant au mélange de l'acétate de plomb, j'ai obtenu à peu près la même quantité de sulfate de plomb qu'en donnait une quantité d'acide sulfurique égale à celle mêlée avec l'acide acétique. J'ai distillé un mélange égal et j'ai obtenu l'acide acétique pur. Je noterai enfin que l'acide acétique mêlé avec l'acide sulfurique et le peroxide de manganèse ne développait point d'acide formique. Il n'est donc pas juste de regarder l'acide acétique comme un formiate d'hydrogène carboné. Enfin on a l'acide acétique dans la formule $H^8+(C^8O^4)$, dans lequel cas c'est un hydracide dont le

radical est l'oxide de carbone (1). L'action du chlore sur ce corps est celle qui m'a conduit à regarder l'acide acétique comme composé de cette manière. J'ai rempli une bouteille de chlore pur dans laquelle j'ai introduit une très petite quantité d'acide acétique concentré. J'ai exposé la bouteille au soleil, et après 15 à 20 minutes le chlore n'existait plus. Des petites gouttes d'une espèce d'huile descendaient le long des parois. C'est, suivant moi, la combinaison du chlore avec les élémens de l'esprit pyro-acétique, combinaison que j'avais cru d'abord n'être faite que d'hydrogène et de carbone. Les inexactitudes qui se trouvent dans ce travail (2) sont dues à la petite quantité d'esprit acétique sur laquelle j'avais pu opérer, et qui ne m'avait pas permis de bien purifier ce corps. Le gaz obtenu par l'action du chlore sur l'acide acétique était du gaz chloro-oxicarbonique, et le liquide était un mélange d'acide hydrochlorique et d'acide acétique indécomposé. Cette action du chlore sur l'acide acétique, d'accord avec la manière de le voir composé, était appuyée par une propriété des acétates doubles, comme avec les cyanures doubles. L'acétate double de baryte et de fer ne précipitait presque rien de ce métal par l'ammoniaque ajoutée, de même que celui de baryte et de mercure. Enfin j'ai fait passer un courant de gaz oxide de carbone, bien purgé d'acide carbonique à l'aide de la chaux causti-

---

(1) C'est une erreur de regarder la formule $H^8 + (C^8\ O4)$ comme représentant un hydracide dont le radical serait $C^8\ O4$ ou de l'oxide de carbone : il faudrait pour cela qu'on eût H^2 au lieu de H^8 dans la formule. (R.)

(2) *Annales de Physique et de Chimie*, 1831.

que, dans de l'eau distillée, dans laquelle était suspendu du cuivre très fin, obtenu par la distillation de l'acétate de cuivre. Après un certain temps, l'eau devint bleue; la solution filtrée, j'ai obtenu un fort précipité brun rougeâtre, avec le cyanure double de fer et de potassium. J'ai évaporé la solution, et le sel vert obtenu développait, au contact de l'acide sulfurique, des vapeurs qui ont tous les caractères de l'acide acétique. Confirmé ainsi dans la composition de l'acide acétique, il me reste à présenter celle des acétates. On sait que dans ces sels l'oxigène de la base est triple de celui de l'acide. Si on suppose que deux volumes d'hydrogène de l'acide se combinent à un volume d'oxigène du même, on a un acétate formé d'après la formule $(R + O) + (O^3\, H^6\, C^8)$. On pourrait cependant regarder un acétate comme composé de la manière suivante : $R + (O^4\, H^6\, C^8)$.

Sur *l'Odeur développée par l'action de l'Acide sulfurique sur le Sang;*

Par M. C. Matteucci.

On a beaucoup parlé, dans plusieurs journaux de chimie, de la découverte de Barruel, du principe odorant du sang développé par l'acide sulfurique. Comme on voulait appliquer cette expérience à la médecine légale, il était intéressant de bien préciser la nature du produit. J'ai fait cela pour le sang de chèvre. Ce prin-

cipe étant dégagé par un acide, il était par conséquent naturel de le croire existant à l'état salin, et dans le sérum. J'ai donc évaporé le sérum du sang de chèvre, et mis cet extrait dans une cornue tubulée; j'ai ajouté une certaine quantité d'acide sulfurique. Le liquide recueilli dans le ballon a une odeur très forte de poil de chèvre, est limpide, et fortement acide; avec les sels de baryte et le nitrate d'argent, il précipitait, mais faiblement. Bouilli avec le nitrate de mercure, il ne précipitait pas par le refroidissement; la solution évaporée se prend en masse gommeuse. Avec le carbonate de potasse, l'odeur et l'acidité disparaissent; il se produit une effervescence et le liquide évaporé donne un sel déliquescent. Mis en contact avec de la limaille de fer, il dégage des bulles de gaz hydrogène, prend une couleur rougeâtre d'abord, et enfin rouge foncé; l'eau ajoutée fait déposer du peroxide de fer. Le liquide chauffé avec l'oxide de plomb forme un sel qui, décomposé par l'acide hydrosulfurique, laisse une solution d'acide lactique. Enfin ce liquide odorant, chauffé très légèrement, perd tout de suite son odeur, et le résidu chauffé davantage donne lieu dans sa décomposition à tous les phénomènes de l'acide lactique. Le liquide donc, qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le sang de chèvre, n'est qu'un mélange d'acide lactique, d'un acide gras volatil, analogue à l'acide *caproïque* de M. Chevreul, et de traces d'acides hydrochlorique et sulfurique.

Forli (État romain), 21 janvier 1833.

Sur *l'Acide sulfovinique, et son Influence sur la formation de l'Éther, et sur deux nouveaux Acides d'une composition analogue;*

Par G. Magnus.

C'est surtout depuis qu'on a commencé à s'occuper de la chimie sous un point de vue scientifique, que des hommes distingués se sont efforcés d'expliquer la production de l'éther au moyen de l'alcool. On n'est cependant point encore en état de rendre compte de tous les phénomènes qui se passent dans l'éthérification, et voici une question capitale à laquelle on n'a point encore répondu d'une manière satisfaisante : L'éther résulte-t-il d'une simple soustraction d'eau à l'alcool, ou bien l'action simultanée de l'acide sulfovinique est-elle indispensable pour sa production ?

Les recherches qui suivent n'ont point été entreprises dans l'intention de décider cette question; leur but était plutôt d'examiner les produits qu'on obtient dans la réaction de l'acide sulfurique anhydre sur l'éther et l'alcool. Cependant, comme elles ont dû s'étendre jusqu'à la composition de l'acide sulfovinique, elles pourront peut-être fournir quelques données pour décider si cet acide concourt aussi à la formation de l'éther.

Avant Hennel, on croyait que l'acide sulfovinique se composait d'acide hyposulfurique combiné à une matière organique; il fit voir qu'il n'en était rien, qu'il conte-

nait de l'acide sulfurique, du gaz oléfiant et de l'eau, et s'efforça aussi de prouver que l'éther n'était pas produit immédiatement par le mélange d'acide sulfurique et d'alcool, mais que le premier résultat de leur réaction était de l'acide sulfovinique, lequel se décompose par l'ébullition en éther et en acide sulfurique.

Une belle expérience de Sérullas donna beaucoup de faveur à cette hypothèse. Il trouva que l'acide sulfovinique contenait de l'acide sulfurique, de l'hydrogène carboné et de l'eau dans des rapports tels, qu'on pouvait le considérer comme formé de deux atomes d'acide sulfurique anhydre, combinés à un atome d'éther. C'est d'après cette composition que Sérullas admit que, pour la formation de l'éther, l'acide sulfurique enlevait à l'alcool une portion de son eau, que l'éther qui en résultait se combinait avec une autre quantité d'acide sulfurique, et que ce composé, par l'ébullition, se résolvait en éther et en acide sulfurique.

On ne saisit pas bien, en admettant cette explication, quel est le rôle que joue l'acide sulfovinique dans l'éthérification. Il devrait avoir la propriété de se former avec de l'acide sulfurique et de l'éther, à la même température que celle où il se décompose en ces deux corps. Et ce qu'il y a de compliqué dans cette hypothèse est sans doute ce qui engagea MM. Liebig et Wöhler à reprendre l'analyse de l'acide sulfovinique.

Ils se servirent à cet effet du sulfovinate de baryte, et trouvèrent que ce sel, en supposant qu'il retînt une certaine quantité d'eau de cristallisation, ne pourrait en être dépouillé; car à une température de 20°, les cristaux devenaient blancs et opaques, et en les redissolvant dans

l'eau, il se précipitait du sulfate de baryte. Comme l'emploi de la pompe pneumatique aidée de la chaleur ne leur donna pas de meilleur résultat, ils conclurent que le sel ne contenait point d'eau de cristallisation, et que toute l'eau qui s'y trouve est essentielle à son existence. Ils ont donc fait l'analyse du sel, sans le priver d'eau préalablement, mais après l'avoir laissé se sécher à l'air autant que possible, ils ont obtenu les résultats suivans :

Sulfate de baryte........	54,986
Acide sulfurique........	19,720
Hydrogène bi-carboné ...	14,390
Eau	9,100
Eau adhérente au sel.....	1,260
Perte	0,544
	100,000

D'après cette analyse ils ont représenté la composition du sel par la formule : $2\ddot{S} + \dot{Ba} + C^4 H^8 + 2\underline{\dot{H}}$.

Mais ils ont laissé à décider si l'on voulait considérer l'acide comme composé de deux atomes d'acide sulfurique anhydre combinés à de l'alcool, ou de deux atomes d'acide hydraté, combiné, avec de l'hydrogène carboné (*éthérine*).

Mais en calculant la composition du sel, d'après la formule qu'on vient de poser, on obtient des résultats tout autres que ceux de MM. Liebig et Wöhler; savoir, 57,407 pour cent de sulfate de baryte, 19,732 d'acide sulfurique, 14,004 d'hydrogène bi-carboné, et 8,857 d'eau.

En admettant cependant, dans les cristaux analysés,

trois atomes d'eau, au lieu de deux, et en calculant d'après cela leur composition, les résultats du calcul et ceux des analyses de MM. Liebig et Wöhler s'accordent aussi parfaitement qu'on peut le désirer. On obtient en effet les nombres suivans :

Sulfate de baryte......	54,973	$= \dddot{S}\,\dot{Ba}$
Acide sulfurique......	18,895	$= \dddot{S}$
Hydrogène bi-carboné..	13,410	$= C^4\,H^8$
Eau.................	12,722	$= 3\,\dot{\underline{H}}$
	100,000	

Une seconde analyse de ce sel confirma entièrement les premiers résultats. Mais il s'élève encore une question ; c'est de savoir s'il faut considérer ce troisième atome d'eau comme appartenant à la composition du sel, ou comme de l'eau de cristallisation. Il me sembla d'autant plus important de chercher à la résoudre, que ceux qui ont précédemment analysé le sulfovinate de baryte sont en contradiction avec MM. Liebig et Wöhler, et regardent toute l'eau que contient le sel comme de l'eau de cristallisation (1).

Pour déterminer la quantité de l'eau, on a réduit en fragmens des cristaux très volumineux et parfaitement transparens de sulfovinate de baryte, on les a pesés dans un petit matras à col long et étroit, et dont on avait pris le poids. On exposa ensuite ce matras à une température

(1) MM. Dumas et Boulay y ont trouvé 20 pour 100 d'eau de cristallisation.

invariable de 62°,5, dans un bain formé d'un mélange d'alcool et d'eau. On en chassa l'eau, en l'aspirant au moyen d'un tube de verre, et avec précaution. On l'enleva ainsi, à mesure qu'elle se produisait, jusqu'à ce que tout d'un coup l'on sentit le goût de la vapeur d'alcool (1). Alors on ôta le matras du bain et on le pesa de nouveau.

On avait employé 3,261 grammes de sulfovinate de baryte, et ils avaient perdu 3,68 pour 100 de leur poids. En les dissolvant après dans de l'eau, ils ont laissé du sulfate de baryte, mais en petite quantité. Dans une seconde expérience, le sel, jusqu'au moment où se dégage l'alcool, avait perdu 3,84 pour 100; il se comporta comme le précédent, lorsqu'on l'eût dissous dans l'eau. Mais, tant qu'on n'avait pas enlevé au sel 3 pour 100 d'eau, on ne pouvait remarquer le dégagement d'alcool; le sel n'avait encore subi aucune décomposition, car il se dissolvait complètement dans l'eau.

On voit d'après cela qu'une partie de l'eau que contient le sel peut lui être enlevée sans changer sa composition, et que, par conséquent, l'on peut la regarder comme de l'eau de cristallisation. L'on voit en même temps que cette quantité d'eau est le tiers de celle que renferme le sel en tout; savoir, 4,214 pour 100; car si, dans les expériences qu'on a relatées, il n'a pas été possible d'enlever au sel toute cette quantité d'eau, et s'il a commencé à se décomposer lorsqu'il en a eu perdu 3,6

---

(1) C'est peut-être la cause de la perte de poids qu'ont observée MM. Dumas et Boulay lorsqu'ils ont exposé ce sel dans le vide à une température de 160°.

pour 100, il faut l'attribuer sans aucun doute à l'impossibilité où l'on se trouve de chauffer uniformément toute la quantité de sel; il en résulte, en effet, que des parties isolées contre les parois peuvent se trouver entièrement privées d'eau et entrer en décomposition, tandis que d'autres placées à l'intérieur de la masse retiennent encore de l'eau. Les deux autres tiers d'eau qui restent semblent faire partie de la composition du sel; et MM. Liebig et Wöhler ont tort, dans une notice qu'ils ont publiée sur la naphtaline, de mettre en doute ce fait qu'ils ont eux-mêmes trouvé. Car, bien que déjà M. Faraday, et depuis MM. Liebig et Wöhler, aient dit que le sulfonaphtalate de baryte se compose de sulfate de baryte et d'acide sulfurique anhydre combiné à de la naphtaline, on n'est peut être pas cependant autorisé, à cause de l'absence d'eau, à admettre que les sulfovinates soient aussi des sels anhydres, et que l'acide sulfovinique soit composé d'acide sulfurique anhydre et de gaz oléfiant.

Il résulte seulement de ce fait, que l'acide sulfurique sec se combine avec certaines matières organiques anhydres, mais non pas que ces dernières doivent toujours être anhydres, ni que l'acide ne puisse aussi se combiner avec des substances hydratées. L'analogie peut seulement permettre de conclure que l'acide sulfurique, à l'état anhydre, peut se combiner avec des corps organiques, et d'admettre aussi, pour l'acide sulfovinique, que les deux atomes d'eau qui font partie de sa composition ne sont pas combinés à l'acide sulfurique, mais bien au gaz oléfiant. On devra donc considérer le sulfovinate de baryte comme composé d'un atome de

sulfate de cette base, un atome d'acide sulfurique anhydre, un atome d'alcool et un atome d'eau de cristallisation. On l'exprimera par la formule :

$$\dddot{S}\,\dot{Ba} + \dddot{S} + \underbrace{2\,C^2 H^4 + 2\,\underline{\dot{H}}}_{\text{Alcool.}} + Aq.$$

$\underline{\dot{H}}$ représente l'eau qui appartient à la composition du sel, et *Aq* l'eau de cristallisation.

Bien que l'analyse de ce sel ne laisse aucun doute sur sa composition, elle acquiert encore plus de certitude, si l'on se rend compte des circonstances sous l'influence desquelles se forme l'acide sulfovinique. Je me suis convaincu qu'à la température ordinaire, cet acide ne se produit qu'en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur l'alcool, et qu'on en obtient le plus possible en employant de l'alcool absolu; mais au contraire, l'acide sulfurique anhydre mis en contact, soit avec de l'alcool absolu, soit avec de l'éther, ne donne point d'acide sulfovinique à la température ordinaire; au lieu de cela, il se produit, dans l'action réciproque de ces deux corps, un acide nouveau dont je donnerai la description. Mais un fait qu'il ne faut pas négliger en attendant, c'est qu'on obtient dans la production de ce nouvel acide et celle de l'acide sulfovinique, une quantité correspondante d'acide sulfurique hydraté. Ce n'est qu'à une température plus élevée que l'acide sulfurique concentré et l'éther donnent lieu à la formation d'acide sulfovinique. Il est bien vrai qu'à la température ordinaire, l'acide sulfurique concentré absorbe de l'éther très rapidement et en grande quantité, et que le liquide qui provient de cette réaction

ne possède aucune odeur; mais en y ajoutant de l'eau avec précaution, l'éther se dégage de nouveau, et l'acide sulfurique qui reste ne fournit pas la moindre quantité d'un sel soluble de chaux ou de baryte.

Comme dans la formation d'acide sulfovinique par l'acide sulfurique concentré et l'alcool absolu, lors même que ce dernier se trouve en grand excès, il se produit toujours une quantité correspondante d'acide sulfurique hydraté, je cherchai à déterminer le rapport dans lequel se forment ces deux acides. Je fis donc un mélange de parties égales d'acide sulfurique à 1,83 de densité et d'alcool absolu, que je plaçai sous la cloche de la machine pneumatique. Au bout de peu de temps, tout l'alcool avait été absorbé par l'acide sulfurique. La liqueur, lorsqu'on l'étendit d'eau, ne s'échauffa pas sensiblement. On y ajouta une quantité pesée de carbonate de baryte pur, et plus que suffisante pour la saturer. Le précipité et l'excès de carbonate furent séparés par filtration, lavés avec soin et pesés, puis on traita par l'acide hydrochlorique pour séparer le carbonate de baryte. La perte de poids donna la quantité de carbonate de baryte qui se trouvait en excès. Cette quantité retranchée de celle qu'on avait employée, donna celle de carbonate de baryte nécessaire à la saturation de la liqueur. Le sulfate de baryte obtenu, donna la baryte saturée par l'acide sulfurique; le reste était par conséquent ce que l'acide sulfovinique avait neutralisé.

Deux portions de la liqueur provenant de l'absorption de l'alcool absolu, par l'acide sulfurique concentré de 1,83 de densité, furent mêlées avec les quantités suivantes de carbonate de baryte :

I.	II.
22,884 grammes.	32,061 grammes.

Le précipité fut pour chacune d'elles :

I.	II.
19,791 gr.	25,669 gr.

Il contenait :

	I.	II.
Sulfate de baryte.....	14,152 gr.	24,818 gr.
Carbonate de baryte..	5,639	0,851

Par conséquent, il fut réellement employé en carbonate de baryte.

I.	II.
22,884 — 5,639	32,061 — 0,851
= 17,245 gr.	= 31,210 gr.

Le sulfate de barite obtenu représente en carbonate de baryte :

I.	II.
11,926 gr.	20,972 gr.

Le reste s'était combiné à l'acide sulfovinique ; il est égal à

I.	II.
17,245 — 11,926	31,210 — 20,972
= 5,319 gramm.	= 10,238 gramm.

Ce reste forme, comme on voit, le tiers du carbonate de baryte employé ; les deux autres tiers ont donc été neutralisés par l'acide sulfurique. Mais comme la capacité de saturation de l'acide sulfovinique n'est que la moitié de celle de l'acide sulfurique, il s'ensuit que la moitié de l'acide sulfurique employé a été changée en acide sulfovinique.

Ainsi donc une moitié de l'acide sulfurique a cédé son eau à l'autre, et s'est combinée en compensation avec de l'alcool; il faut par conséquent que l'acide sulfurique qui se trouve avec l'acide sulfovinique ($2\dddot{S} + C^4 H^8 + 2\dot{\underline{H}}$) contienne 2 atomes d'eau $2(\dddot{S} + 2\dot{\underline{H}})$.

Si l'acide sulfovinique était formé d'éther et d'acide sulfurique anhydre $2\dddot{S} + C^4 H^8 + \dot{\underline{H}}$, opinion qui a déjà été assez contredite, il faudrait que l'acide sulfurique hydraté qui se produit simultanément eût absorbé non-seulement l'eau de l'égale quantité d'acide sulfurique qui s'est combinée à l'éther, mais de plus, pour former cet éther, elle aurait dû enlever à l'alcool un atome d'eau, et finalement il contiendrait 5 atomes d'eau sur 2 atomes d'acide sulfurique ($2\dddot{S} + 5\dot{\underline{H}}$). Cette relation est si invraisemblable, qu'elle suffit pour démontrer que cette composition ne peut exister.

Lors même qu'on emploie un grand excès d'alcool, il n'y a jamais que la moitié de l'acide sulfurique qui se combine à lui, tandis qu'il cède son eau à l'autre portion. Il s'ensuit que si l'acide sulfurique contient deux fois autant d'eau que l'acide concentré, il n'exerce plus d'action sur l'alcool à la température ordinaire.

Il résulte indubitablement des faits qui précèdent que l'acide sulfovinique est une combinaison d'acide sulfurique anhydre et d'alcool absolu; et l'expérience de Hennel ne peut servir d'objection. Si, en ajoutant de l'acide sulfurique à du sulfovinate de potasse à une température élevée, il a obtenu de l'éther, c'est que, sans aucun doute, cet éther s'est formé par suite de la décomposition du sel de potasse, lequel a donné de

l'alcool que l'acide sulfurique a converti en éther.

Mais si l'acide sulfovinique se compose en effet d'acide sulfurique anhydre et d'alcool, il ne contient pas assez d'eau à son plus grand degré de concentration pour former de l'éther, il lui faut encore de l'eau pour changer tout l'acide anhydre qu'il contient en acide hydraté. On peut, il est vrai, objecter que toutes les analyses qu'on a faites jusqu'ici n'ont été exécutées que sur l'acide sulfovinique, tel qu'il se trouve dans ses sels, et qu'il serait possible cependant que cet acide ne pût exister sans base, et qu'il eût aussi la propriété que possèdent beaucoup d'acides, savoir, de se combiner, dans le cas où il n'y a pas de base, avec une quantité d'eau correspondante. La composition de l'acide isolé serait alors : $2\dddot{S} + C^4 H^8 + 3\dot{\underline{H}}$, et l'acide sulfurique qui se produit dans sa formation serait représenté par $2\dddot{S} + 3\dot{\underline{H}}$.

Dans ce cas, l'acide contiendrait une quantité d'eau suffisante pour pouvoir se décomposer en éther et en acide sulfurique hydraté. Mais l'observation de M. Vogel, qui a vu que l'acide sulfovinique, lorsqu'on veut le concentrer avec de l'acide sulfurique sous la machine pneumatique, dégage de l'acide sulfureux, semble contredire la composition qu'on lui a admise dans l'état isolé.

Supposons aussi que l'eau que renferme l'acide fut suffisante pour produire de l'acide sulfurique hydraté et de l'éther; comme celui-ci est formé d'acide sulfurique et d'alcool, sa décomposition en éther reposerait sur une soustraction d'eau opérée par l'acide sulfurique, exactement de même que le suppose l'hypothèse de Vauquelin et de Fourcroy dans la production immédiate de l'éther.

Un fait qui atteste que dans la formation de l'éther au moyen de l'acide sulfurique il se produit toujours de l'acide sulfovinique, c'est que dans la formation de l'éther on trouve toujours présentes les substances nécessaires pour celle de cet acide. Mais ce qui contrarie toute hypothèse qui tend à admettre la formation de l'éther au moyen de cet acide, c'est que jusqu'à présent on n'a point encore retiré d'éther de cet acide d'une manière incontestable, et d'ailleurs cette hypothèse, qui reposerait toujours sur celles de Fourcroy et Vauquelin, ne ferait que la compliquer davantage.

Je me suis efforcé d'enlever son eau à l'alcool, et de le convertir en éther à la température ordinaire. Dans ce but, j'ai employé de préférence de l'acide sulfurique anhydre, mais aucune de mes expériences n'a réussi.

Il paraît qu'il est impossible à la température ordinaire de priver l'alcool de son eau ; tous les acides éthérifians, tels que les acides sulfurique, phosphorique, arsénique et même fluo-borique, n'agissent qu'à une haute température. Il est probable qu'à une température élevée, l'affinité du gaz oléfiant (éthérine) pour l'eau se modifie, et que l'alcool se change en éther d'une manière analogue à celle qui convertit l'acide cyanique en acide cyanurique. C'est en vain que j'ai cherché cependant, par une simple élévation de température égale à celle qui se produit dans les acides que je viens de citer, à obtenir de l'éther avec de l'alcool. De l'alcool absolu exposé à une température de 250° dans un petit matras fermé, n'a subi aucune altération ; la présence de chlorure de calcium fondu, à cette même température, n'a pas davantage déterminé la production d'éther.

De *l'Action de l'Acide sulfurique anhydre sur l'Alcool et l'Éther.*

La grande affinité que l'acide sulfurique anhydre a pour l'eau, me fit soupçonner que l'action de ce corps sur l'alcool et l'éther pourrait me conduire à quelque résultat utile à l'éthérification. Ayant donc fait passer de l'acide anhydre dans de l'alcool absolu, il s'en dégagea, aussitôt que la température se fut élevée, de l'acide sulfureux et une odeur d'huile douce de vin; mais en empêchant l'élévation de la température, et conduisant lentement l'opération, tout l'acide sulfurique fut absorbé par l'alcool, et il se forma un liquide oléagineux sans dégagement d'aucun gaz. Si l'on a employé trop peu d'alcool, il se forme des cristaux d'acide sulfurique anhydre; ils se conservent long-temps sous le liquide oléagineux dont on vient de parler, mais se dissolvent cependant lorsqu'on ajoute plus d'alcool. Si l'on a mis l'alcool en quantité suffisante, le liquide qui se produit se mêle à l'eau sans dégagement sensible de chaleur. En ajoutant de la baryte on obtient un précipité considérable de sulfate de cette base, et en même temps un sel soluble de baryte, qui se décompose très facilement, et qu'on ne peut évaporer que sous la pompe pneumatique. Il contient de l'acide sulfurique, mais ce n'est point du sulfovinate de baryte; car celui-ci est soluble dans l'alcool, cristallise et donne, à une haute température, de l'acide sulfureux et de l'huile douce. Le nouveau sel au contraire ne se dissout pas dans l'alcool, ne

peut en aucune manière être amené à cristallisation, ne fournit pas d'huile douce lorsqu'on le porte à une haute température, mais, au lieu de cela, de l'acide sulfurique en grande quantité, et répand une odeur empyreumatique particulière.

Ce sel, desséché plusieurs jours sous la machine pneumatique, a laissé, dans trois analyses qui consistaient à le calciner dans un creuset de porcelaine, les quantités suivantes de sulfate de baryte :

61,480 pour 100	moyenne 61,333 pour 100.
61,122	
61,398	

En le faisant bouillir avec de l'acide nitrique ou en le faisant fondre avec un mélange de chlorate et de carbonate de potasse, puis en le décomposant par le chlorure de barium, on en a retiré le double de sulfate de baryte. Il contient par conséquent, comme le sulfovinate de baryte, deux fois autant d'acide sulfurique qu'il en faut à la baryte pour se saturer.

En le brûlant avec de l'oxide de cuivre, dans l'appareil de Liebig, on a obtenu dans trois analyses :

Acide carbonique.	Ou Carbone.	Eau.
40,030 p. 100	11,068 p. 100	22,949 p. 100.
43,526	12,032	22,180
40,560	11,215	21,517
Moyenne....	11,438	22,215

Puisque, outre cette nouvelle combinaison, l'acide sulfurique anhydre et l'alcool absolu ne produisent que de l'acide sulfurique, sans qu'il se dégage aucun gaz, on

qu'il se forme un corps oxidé, il faut que le carbone, dans ce composé nouveau, se trouve combiné à autant d'hydrogène que dans l'alcool. En calculant d'après cela, on obtient pour la composition du sel, les nombres suivans :

Acide sulfurique....	42,162 p. 100.
Baryte	40,252
Carbone...........	11,438
Hydrogène.........	1,869
Eau	5,381
	101,102

D'après cela, le sel est ainsi composé : $2\ddot{S} + \dot{Ba} + C^4 H^8 + \underline{\dot{H}}$.

En calculant en effet de nouveau chacun des élémens d'après cette formule, on obtient :

Acide sulfurique....	41,292 p. 100.
Baryte	39,421
Carbone...........	12,596
Hydrogène.........	2,057
Eau	4,634
	100,000

On pourrait conséquemment considérer l'acide comme composé d'acide sulfurique anhydre et d'éther.

Comme il se produit toujours, en même temps que ce nouvel acide, une quantité correspondante d'acide sulfurique hydraté, je me suis efforcé de déterminer au moyen du carbonate de baryte, comme j'ai fait pour

l'acide sulfovinique, dans quel rapport se forment les deux acides. Plusieurs expériences m'ont montré que, tandis que trois parties d'acide sulfurique se combinent au carbone et à la moitié de l'eau de l'alcool, une partie d'acide sulfurique s'empare de l'autre moitié d'eau, et forme la combinaison $\dddot{S} + 1\frac{1}{2}\,\underline{\dot{H}}$, tandis que, dans la production de l'acide sulfovinique, celle qui se forme est représentée par $\dddot{S} + 2\,\underline{\dot{H}}$.

En faisant passer de l'acide sulfurique dans de l'éther, au lieu d'alcool absolu, on obtient un liquide jaune analogue à celui que fournit l'alcool. Il se mêle avec l'éther dans toutes proportions ; l'eau cependant en sépare cet éther en excès, et en même temps de l'huile de vin contenant de l'acide sulfurique. Le liquide aqueux traité par la baryte fournit du sulfate de baryte, et le même sel de baryte soluble que l'on a obtenu en employant de l'alcool absolu. On a confirmé l'idendité de ces deux sels, en brûlant le dernier avec l'oxide de cuivre.

La présence de l'huile de vin, à cause de la facilité avec laquelle ce corps se décompose, rendit impossible de déterminer les quantités relatives du sel qui s'était formé, et de l'acide sulfurique hydraté qu'on avait obtenu. Mais il se représente chaque fois, et c'est sur cette circonstance que repose la production simultanée de l'huile de vin. Une partie de l'éther cède en effet son eau à l'acide sulfurique, et de là résulte une combinaison de gaz oléfiant avec moins d'eau qui forme, avec une autre partie de l'acide sulfurique anhydre, du sulfate neutre d'hydrogène bi-carboné (huile de vin pesante), tandis que l'autre partie de l'éther se combine

avec de l'acide sulfurique anhydre pour former cet acide différent de l'acide sulfovinique.

Le sel de baryte de cet acide se décompose avec une extrême facilité, en donnant du sulfate de baryte, surtout lorsqu'on chauffe. La décomposition de l'acide séparé de la base se fait encore plus facilement. En le faisant bouillir, et le saturant ensuite de nouveau avec de la baryte, on obtient avec du sulfate de baryte en abondance, un sel soluble de cette base qui contient de l'acide sulfurique, qui cristallise, et se distingue essentiellement aussi bien du sulfovinate de baryte que du nouveau sel qu'on vient de décrire, par la décomposition duquel il s'est formé. Il se dissout difficilement dans l'alcool, et cependant plus facilement que le premier sel, de sorte que si la décomposition du premier n'a pas été complète, et que l'on ait un mélange des deux sels, on peut les séparer au moyen d'alcool bien concentré et en grande quantité.

Ce sel cristallise facilement d'une dissolution alcoolique ou d'une dissolution aqueuse. Il peut, sans se décomposer (ce que très peu de combinaisons de ce genre ne peuvent supporter), résister à une température de 200°; il ne donne ni eau, ni quelque autre matière pondérable. Il faut donc en conclure qu'il ne contient pas d'eau de cristallisation. Si l'on élève davantage la température, il se boursouffle en s'élevant d'une manière singulière, se noircit, dégage un liquide qui jusqu'à présent n'a point été analysé, et exhale une odeur pénétrante, particulière, qui a quelque analogie avec celle de l'huile de Xanthogène, que Zeise a décrite.

Ce sel possède la propriété remarquable de détonner

violemment lorsqu'on le mêle et le chauffe avec du chlorate de potasse ou de salpêtre. Une proportion assez forte de carbonate de soude n'empêche même point cette action ; aussi ne fut-il pas possible de déterminer avec une exactitude parfaite la quantité d'acide sulfurique que contient le sel. Le procédé qui réussit le mieux fut de réduire en poudre bien fine un mélange de ce sel avec trois fois son poids de salpêtre et une quantité pareille de carbonate de soude, de le jeter par petites portions dans un creuset de platine chauffé d'avance, et de recouvrir promptement le creuset à chaque fois.

Une simple calcination ne suffit pas pour déterminer le sulfate de baryte que laisse ce sel ; car il se boursouffle tellement qu'il occupe un espace centuple de son volume primitif, et que souvent une très petite quantité déborde un creuset très spacieux où on la fait chauffer. La masse noire et poreuse qui reste, en s'opposant à ce que l'air vienne en contact avec le charbon qui lui est mélangé, rend impossible sa parfaite combustion.

On peut bien déterminer avec l'acide nitrique la proportion de sulfate de baryte; mais la décomposition au moyen de cet acide, même fumant, se fait si lentement, qu'on ne peut éviter la volatilisation d'une petite quantité d'acide, lors même que l'on opère dans un matras muni d'un col très allongé. On n'a point obtenu de résultat plus satisfaisant en ajoutant du nitrate de baryte à l'acide nitrique, dans le dessein de combiner tout de suite tout l'acide sulfurique à la baryte. Des expériences multipliées ont cependant démontré que le sel contient deux fois autant d'acide sulfurique qu'il en est nécessaire à la saturation de la baryte qu'il renferme.

En le décomposant avec de l'acide nitrique fumant, il a laissé, dans deux expériences, les quantités suivantes de sulfate de baryte :

	60,433 pour 100.
	60,480
Moyenne ..	60,456

Trois analyses avec l'oxide de cuivre ont donné :

	Acide carbonique.	Eau.
	47,041 p. 100	23,077 p. 100.
	45,577	24,005
	44,094	23,783
Moyenne..	45,570	23,621

Comme 45,570 p. 100 d'acide carbonique correspondent à 12,830 de carbone, le sel se compose comme il suit :

Acide sulfurique....	41,558	$= 2\,\dddot{S}$
Baryte.............	39,677	$= Ba$
Carbone	12,830	$= 4\,C$
Hydrogène........	2,097	$= 8\,H$
Eau...............	4,742	$= 1\,\dot{\underline{H}}$
	100,904	

Sa composition est donc la même que celle du sel qu'on a précédemment décrit, et qui, en se décomposant, a fourni le premier ; par conséquent ils sont *isomériques*. Mais puisque, dans la décomposition du premier, il se sépare de l'acide sulfurique, il faut bien qu'il se sépare aussi du carbone, de l'hydrogène et de l'oxigène, et cela

dans les proportions qui représentent de l'éther. Les deux derniers élémens peuvent bien former de l'eau, mais on ne peut l'isoler, puisque l'acide que l'on a décomposé était étendu d'eau. Néanmoins, je n'ai pas encore pu reconnaître la présence du carbone et de l'hydrogène qui devraient être éliminés; il ne se dégage aucune espèce de gaz pendant la décomposition, et je n'ai point trouvé qu'il se fut produit de l'éther, de l'alcool ou une huile. Peut-être cela tient-il à ce que j'ai employé de trop petites quantités de matière dans mes recherches. En reprenant ces expériences sur une plus grande échelle, on trouvera sans doute quelle est la combinaison d'hydrogène, de carbone et d'oxigène qui se produit. J'espère pouvoir résoudre cette question dans la suite de ce travail; en même temps j'y donnerai la description des deux nouveaux acides isolés, et des autres sels qu'ils forment.

Le résultat de ces expériences serait jusqu'à présent celui-ci :

Il y a trois combinaisons d'acide sulfurique et d'hydrogène carboné (éthérine); ce sont des acides (1). L'un d'eux, l'acide sulfovinique, se compose d'acide sulfurique anhydre et d'alcool; son sel de baryte contient un atome d'eau de cristallisation : $\dot{Ba} + C^4 H^8 + 2 \underline{\dot{H}} + Aq$. Décomposé à l'état sec et à une température peu élevée, il donne de l'alcool et point d'éther.

Cet acide se forme, comme on sait, dans l'action de

(1) Si l'on connaît les travaux de Sertuerner et ceux qui l'ont suivi, on concevra comment, dans la description de l'acide sulfovinique, il a pu connaître trois acides semblables.

l'acide sulfurique concentré sur l'alcool ou l'éther, à une température élevée. A la température ordinaire, l'acide sulfurique absorbe l'éther aussi bien que l'alcool, mais il ne forme de l'acide sulfovinique qu'avec ce dernier, tandis que l'on peut enlever de nouveau l'éther à l'acide sulfurique, en le traitant par de l'eau.

Dans cette absorption d'alcool absolu, la moitié de l'acide sulfurique se combine avec lui, pour donner de l'acide sulfovinique; son eau passe à l'autre moitié et produit $\dddot{S} + 2\,\dot{\underline{H}}$.

Les deux nouvelles combinaisons de l'acide sulfurique et de l'hydrogène bi-carboné (éthérine), sont composées de telle manière qu'on peut les considérer comme formées d'acide sulfurique anhydre et d'éther; elles sont *isomériques*. L'une s'obtient en faisant agir de l'acide sulfurique anhydre sur de l'alcool absolu ou de l'éther à une douce température, et l'autre, en décomposant la première. Dans la formation de celle-ci, une partie d'acide sulfurique enlève à l'alcool la moitié de son eau, et forme l'acide $\dddot{S} + 1\frac{1}{2}\,\dot{\underline{H}}$, tandis que trois parties d'acide sulfurique se combinent avec l'éther qui reste, d'où il résule $3\,\dddot{S} + 1\frac{1}{2}\,(C^4\,H^8 + \dot{\underline{H}})$.

On pourrait, à cause de la composition, donner à cet acide le nom d'acide *éthérosulfurique*, et celui d'*iséthérosulfurique* (de ἴσος, égal) à l'acide qui provient de la décomposition du premier; ou, si l'on rejette ces noms, on pourrait prendre les mots grecs θεῖον, qui veut dire *soufre*, et οἶνος, qui veut dire *vin*, pour en former, à l'exemple de Sertuerner, les noms *œnothique* (sulfovinique) ou *œnothionique*, *étherothionique* ou *éthioni-*

que, et enfin, *iséthionique* ou *iséthérothionique*. Par suite de sa composition, au lieu d'appeler l'acide sulfovinique acide *œnothionique*, on le nommerait acide *alcoothionique*, ou, par contraction, acide *althionique*.

Les combinaisons d'éthérine et d'acide sulfurique connues jusqu'ici seront les suivantes :

$2\dddot{S} + Ae + 2\underline{\dot{H}}$ = acide althionique (acide sulfovin.).

$2\dddot{S} + Ae + \underline{\dot{H}}$ = acide éthionique.

$2\dddot{S} + Ae + \underline{\dot{H}}$ = acide iséthionique.

$2\dddot{S} + Ae + \frac{1}{2}\underline{\dot{H}}$ sulfate d'hydrogène bi-carboné.

En reportant sa pensée sur la composition de ces combinaisons, et observant qu'on en connaît maintenant plusieurs qui ne diffèrent entre elles que par la quantité d'eau qu'elles renferment, on admettra avec plus de confiance que les sulfovinates, celui de baryte par exemple, sont composés de sulfate de baryte combiné avec du sulfate d'hydrogène bi-carboné ou sulfate d'éthérine. Si l'on voulait aller plus loin, et penser, comme MM. Dumas et Boulay, que l'éthérine peut tenir la place de l'ammoniaque, ce ne serait point à l'éthérine qu'il faudrait supposer cette propriété, mais bien à une combinaison d'éthérine avec de l'eau; il faudrait en même temps admettre que ces diverses combinaisons de l'éthérine avec l'eau ont entre elles des relations comme celles d'un métal avec l'oxigène, en ce sens, que l'éthérine remplace le métal et représente un radical

qui s'unit à de l'eau, au lieu de se combiner à de l'oxigène.

On voudra aussi regarder l'alcool et l'éther comme des combinaisons d'éthérine avec de l'eau, et je ne doute pas qu'on ne trouve encore fréquemment dans la nature organique le même radical (composé de deux ou plusieurs élémens) commbiné à de l'eau dans diverses proportions; mais, malgré cela, on ne devra prendre ni l'alcool ni l'éther pour des bases dans leurs combinaisons avec l'acide sulfurique; car la propriété caractéristique d'une base est d'être séparée de l'acide auquel elle est unie, par une base plus puissante; et je n'ai pu réussir à opérer cette séparation de l'éther et de l'alcool, d'avec l'acide sulfurique, au moyen des alcalis les plus puissans, pas plus qu'en employant l'éther contre l'alcool ou l'alcool contre l'éther.

Considérations *générales sur le Phénomène des cavernes à ossemens;*

Par M. Tournal fils, de Narbonne.

Il a été publié tant d'observations sur les cavernes à ossemens; ce phénomène, d'abord si simple, est devenu si compliqué par suite des observations et des discussions qui ont eu lieu à cet égard; le cercle dans lequel les questions étaient primitivement agitées est devenu si

vaste, qu'il me semble utile de revenir d'une manière générale sur les principales questions afin de résumer ce que nous savons aujourd'hui à cet égard.

J'ai cru être, pour ainsi dire, autorisé à me charger de ce travail parce que l'attention des naturalistes a été fixée de nouveau sur ces matières depuis ce que j'ai publié sur les *ossemens humains fossiles des cavernes de Bize, près Narbonne*, et depuis ce que MM. de Serres et Jules de Christol ont publié sur plusieurs autres cavernes du midi de la France.

Mais j'éprouve ici le besoin de rendre un éclatant hommage aux travaux de MM. Buckland, Bertrand Jeslin et Constant Prévost, qui, les premiers, ont jeté une immense lumière sur le phénomène si curieux des cavernes à ossemens. L'ouvrage de M. Buckland (*Reliquiæ diluvianæ*), auquel on ne peut reprocher peut-être que le titre, sera toujours un modèle admirable de description et un recueil immense de faits bien observés. Il est fâcheux que nous n'en ayons pas une édition française.

Les cavernes ou grottes que l'on rencontre si communément dans les montagnes calcaires, ont de tout temps fixé l'attention des curieux par la distribution bizarre des couloirs et des salles qu'on y observe, par la hardiesse des voûtes et des piliers, et par les dépôts pierreux désignés sous les noms de stalactites et de stalagmites qui en décorent l'intérieur d'une manière si bizarre et si capricieuse. Plusieurs théories plus ou moins ingénieuses ont été successivement émises pour expliquer l'origine de ces cavités. C'est ainsi qu'on a admis qu'elles avaient été occasionnées par l'issue des sources chargées d'acide carbonique, par l'action dissolvante des eaux

sur des matières minérales qu'on rencontre très souvent en amas irréguliers au milieu des terrains calcaires, comme des gypses et des marnes, etc., etc.; mais il est plus probable que l'on doit attribuer l'origine de ces cavités aux nombreuses commotions que le sol a éprouvées, commotions qui ont dû, en disloquant les couches calcaires primitivement horizontales, produire des cavités irrégulières que les eaux souterraines sont venues ensuite user et agrandir. Cette théorie paraît justifiée par le bouleversement que l'on observe dans les couches des terrains où sont renfermées les cavernes, et par les parois intérieures de ces cavités qui rarement offrent des angles saillans, mais au contraire des surfaces lisses et des contours arrondis. Au reste, je ne prétends pas que toutes les cavernes aient été formées de cette manière, j'ai voulu seulement indiquer quelle avait dû être la cause générale la plus probable.

Si le phénomène des cavernes se bornait aux simples observations que je viens d'exposer, et aux théories qu'on a imaginées pour l'expliquer, il ne mériterait guère de fixer l'attention des naturalistes; mais il est bien plus vaste, plus intéressant et plus compliqué. En effet, en examinant attentivement plusieurs d'entre elles, on s'aperçoit que la voûte offre parfois des ossemens, des cailloux et du limon, empâtés par des infiltrations pierreuses; que le sol est couvert d'un limon ordinairement rougeâtre, renfermant également des ossemens et des cailloux; que ce limon, quelquefois durci, remplit des fissures verticales, et des couloirs plus ou moins étendus, et qu'en brisant la croûte stalagmitique souvent très épaisse sur laquelle on marche, l'on rencon-

tre presque toujours au-dessous le même limon renfermant des ossemens et des matériaux transportés par les torrens : c'est aux cavernes qui présentent ce phénomène qu'on a spécialement réservé le nom de *cavernes à ossemens.*

Cette observation une fois connue, les questions se présentèrent en foule ; l'on se demanda d'abord pourquoi certaines cavernes ne renfermaient point d'ossemens? à quelles espèces d'animaux appartenaient ces restes ensevelis dans le limon? s'ils étaient les mêmes partout, ou bien s'ils varaient d'une localité à l'autre? L'on se demanda enfin comment et depuis quand ils avaient été introduits dans ces cavités.

Lorsque ces questions générales furent résolues, il s'en présenta encore de nouvelles qui naquirent de la solution même des précédentes. Nous allons essayer d'exposer brièvement, non pas toutes les opinions qui ont été émises sur ces questions, mais leur solution la plus probable. Nous dirons ensuite un mot sur les discussions plus nouvelles qui s'agitent encore aujourd'hui et qui comptent de nombreux partisans dans les camps opposés.

Toutes les cavernes, comme nous l'avons dit plus haut, ne renferment pas d'ossemens; quelques-unes offrent seulement des limons et des cailloux; dans d'autres l'on ne trouve absolument rien que des infiltrations pierreuses, ou bien une quantité prodigieuse d'excrémens modernes de chauves-souris et d'oiseaux de proie. Il est encore bien difficile de dire quelles sont les causes de ces différences, ou du moins d'établir, comme on a essayé de le faire, une loi générale à cet égard. En

effet, on observe des cavernes à ossemens à toutes les hauteurs, dans des formations calcaires d'âges très différens et à des niveaux très élevés au-dessus des vallées actuelles. La seule chose qu'il soit permis de hasarder à ce sujet, c'est qu'en général les cavernes dans lesquelles les animaux peuvent difficilement s'introduire, qui sont situées au centre de hautes montagnes, trop éloignées des courans d'eau, et qui ont dû, par leur position géographique, se trouver écartées des stations animales, ne renferment pas d'ossemens. Il paraît également que leur présence dépend de l'âge de la caverne ou de l'époque de la formation des ouvertures qui y aboutissent; car l'on conçoit aisément que les cavernes qui sont restées complètement fermées depuis leur origine, et qui offrent seulement depuis quelque temps des ouvertures occasionnées par les dégradations lentes et successives des montagnes, n'ont pu avoir été comblées que de nos jours. Ce que nous venons de dire nous conduit naturellement à examiner si les différentes espèces d'animaux ensevelis dans le limon et le gravier des cavernes, varient d'une localité à une autre, et quelle est la cause de la différence. Sur ce dernier point tous les observateurs sont d'accord. En effet, dans le limon de certaines cavernes l'on ne rencontre presque exclusivement que des os d'ours d'une très grande taille (*ursus speleus*); très souvent les ossemens sont encore en connexion (1) et d'une conservation parfaite (2); dans

---

(1) M. Pitorre a observé dans cet état jusqu'à 15 vertèbres.

(2) Il existe dans les cavernes plusieurs espèces d'ours; le plus commun est l'ours à front bombé. M. de Serres a observé

d'autres, l'on observe un amas considérable d'ossemens à demi rongés, appartenant à différentes espèces d'animaux, parmi lesquels on remarque une grande quantité de hyènes et d'excrémens parfaitement conservés de ces animaux. Quelquefois des fentes verticales (1) ne renferment que des ossemens de petits rongeurs, d'oiseaux, et de carnassiers de très petite taille; mais, outre les différences que nous venons de signaler, l'on en remarque encore une très grande dans la distribution des espèces, et cette distribution est en rapport avec la position géographique des cavernes et leur situation qui a pu se trouver au centre de grandes forêts ou bien sur le bord de grandes plaines.

Il est facile, d'après ce que je viens de dire, d'expliquer comment les ossemens ont été introduits dans les cavernes, et l'on peut voir aisément que l'explication doit varier à l'infini suivant la localité que l'on observe. En effet, dans celles où l'on ne rencontre que des ossemens d'ours, il est évident que ces animaux ont dû habiter paisiblement et pendant un long espace de temps

---

dans les cavernes de Minerve (Hérault) une espèce nouvelle qui devait égaler la taille des plus forts chevaux; celles de Bize, près Narbonne, renferment des restes d'une petite espèce qu'il est bien difficile de distinguer de l'ours brun des Pyrénées.

(1) L'on distingue sous le nom de *brèches osseuses* les fentes des rochers remplies de limon durci renfermant des ossemens et des cailloux. Le phénomène des brèches osseuses étant absolument semblable à celui des cavernes à ossemens, puisque très souvent on les trouve réunies dans la même localité, j'ai cru pouvoir me dispenser d'en parler plus longuement: cette petite note m'a paru plus que suffisante.

ces retraites profondes; qu'après leur mort, et lorsque les cartilages étaient entièrement décomposés, les eaux intérieures ont dû disperser leurs ossemens et les entraîner même dans des fentes très étroites. M. Buckland a remarqué en Angleterre des couloirs très étroits usés et polis par le frottement occasionné par le passage continuel de ces animaux.

La manière dont se sont accumulés les ossemens rongés de différentes espèces, est également facile à concevoir. L'on a pour ainsi dire surpris la nature sur le fait, puisque l'on a observé de nos jours des charniers de hyène et d'autres animaux carnassiers qui entraînent leur proie dans des grottes pour la dévorer, et qui finissent ainsi par accumuler des quantités immenses d'os rongés appartenant à toute sorte d'animaux. Or, dans le cas qui nous occupe, l'identité est parfaite puisque l'on trouve avec les hyènes les os qu'elles ont rongé, et jusqu'à leurs excrémens. L'on a même observé que dans ces cavernes les os étaient principalement accumulés dans les couloirs les plus reculés (1). Ce que je viens de dire pour les cavernes à ossemens de hyène, s'applique également aux cavernes qui renferment des carnassiers moins féroces ou de plus petite taille. Dans la caverne de Bize, près Narbonne, une fente renferme exclusivement des os de rat et de lapin; il est bien évident dans ce cas qu'elle a dû servir d'*habitat* particulier à ces petits animaux.

---

(1) L'on sait que les animaux carnassiers ont l'habitude de dévorer leur proie dans des endroits sombres et reculés. Le chat, quoiqu'il soit élevé depuis très long-temps en domesticité, n'a point encore perdu cette habitude.

Ces exemples, auxquels je pourrais en ajouter plusieurs autres, suffiront pour prouver que les ossemens d'animaux n'ont pas été introduits partout de la même manière; que l'explication doit donc nécessairement varier selon la localité que l'on observe, et que plusieurs circonstances peuvent même avoir concouru à compliquer ce phénomène.

Il me reste maintenant à traiter une question très grave parce qu'elle a donné lieu à plusieurs explications et fait naître des discussions très animées; je veux parler de l'introduction dans les cavernes, du limon et des cailloux roulés au milieu desquels les ossemens sont ensevelis.

M. Buckland et plusieurs autres géologues avaient d'abord pensé que la cause qui a amené ces matériaux de transport dans les cavernes avait été *brusque*, *passagère et universelle*; ils l'attribuaient à l'une des dernières *révolutions* du globe, à un cataclysme, à une inondation générale, à un *déluge* enfin, et faisant ainsi *allusion* au déluge de Moïse (1), qu'ils tâchaient d'ail-

---

(1) J'aurais bien désiré éviter de parler du déluge de la Genèse parce qu'il m'a toujours semblé qu'on devrait éviter de faire intervenir l'autorité des traditions religieuses dans les discussions scientifiques; mais puisqu'on a voulu franchir le mur de séparation et placer la question sur ce terrain, il doit nous être permis de poursuivre en toute liberté le fil de nos observations et de nos inductions; je ferai donc remarquer que les naturalistes qui ont voulu appuyer de leurs observations la tradition de *Moïse* ont commis de graves hérésies tout en voulant demeurer orthodoxes. Je n'en signalerai qu'une: ils disent qu'on ne rencontre pas d'ossemens humains dans les dépôts

leurs d'appuyer par d'autres preuves ; ils avaient nommé les terrains qu'ils supposaient déposés pendant cette époque de tourmente, et dont ce limon des cavernes à ossemens faisait partie, *terrains diluviens;* partant de cette donnée, ils divisaient les corps organisés qu'on trouve ensevelis dans les derniers dépôts qui se sont formés à la surface du globe, en dépôts *ante*-diluviens et *post*-diluviens (1).

Quelques naturalistes pensent encore que le cataclysme diluvien a été occasionné par un changement survenu dans l'axe et les pôles du globe, par le choc d'un astre, ou bien par le changement subit d'une chaîne de montagnes, et ils ne manquent pas de citer à l'appui de cette opinion la tradition vague de grandes inondations qui s'est conservée chez différens peuples, la submersion de la Samothrace et les déluges de Deucalion et d'Ogygez.

Mais il suffira, pour renverser tous ces romans sur le changement de l'axe du globe, de leur opposer l'opinion d'Arago, Fourrier et La Place ; d'ailleurs un examen approfondi des terrains désignés sous le nom de diluviens, prouve de la manière la plus évidente que, bien loin d'être le résultat d'une seule inondation violente,

---

diluviens, et cependant le déluge ayant été fait, selon la Genèse, pour détruire la presque universalité de l'espèce humaine, on devrait de toute nécessité trouver dans les dépôts qu'on dit avoir été déposés pendant cette époque, les restes des individus qui en furent victimes.

(1) La preuve la plus forte que l'on apportait en faveur de l'existence des terrains diluviens, qu'on désignait aussi sous le nom de *diluvium,* était leur composition et leur universalité.

générale et passagère, ils ont été au contraire déposés pendant une période de temps extrêmement longue, et qu'ils sont le résultat d'une foule de phénomènes locaux, généralement lents, mais quelquefois, aussi, brusques et passagers. En effet, pour ne parler que du limon des cavernes, l'on a observé que dans certaines localités il *alternait* avec des couches de stalagmite très épaisses, et qu'il avait dû demeurer par conséquent très long-temps à se former ; que dans d'autres, ce même limon offrait plusieurs couches bien distinctes, et que parfois il se divisait en petits feuillets représentant une foule de petits dépôts successifs.

J'ai dit plus haut, et je crois nécessaire de rappeler encore qu'il n'était pas exact de dire que les caractères des terrains diluviens fussent partout les mêmes. La couleur, qui est en général rougeâtre, dépend de la décomposition de différentes formations calcaires qui toutes, sous l'influence prolongée des agens atmosphériques, fournissent un limon coloré en rouge par la sur-oxidation du fer. C'est ce limon qui a dû être entraîné par les eaux des fleuves, des torrens et des sources dans les cavernes et les fentes où nous l'observons encore aujourd'hui. Ce que je viens de dire pour le limon peut en partie s'appliquer aux cailloux qu'il renferme. Généralement leur composition est *locale*, c'est-à-dire qu'ils ont été entraînés des montagnes voisines.

Presque toujours ce limon et ces cailloux ont dû être introduits dans les cavernes de *haut en bas* par des fentes verticales, et nullement par l'ouverture *actuelle des vallées*, qui n'existaient pas lors du remplis-

sage (1), le relief du sol ayant dû subir dans plusieurs endroits des changemens assez notables pour que les fleuves qui aujourd'hui coulent dans les vallées eussent alors leur cours sur le faîte des montagnes. Ces changemens de relief doivent être attribués à des déchiremens du sol produits par des agens intérieurs, déchiremens qui ont été suivis sans doute d'une diminution dans le niveau de la mer.

Après avoir prouvé ainsi que les cavernes à ossemens *variaient d'un lieu à un autre*, *qu'elles avaient été comblées pendant une période de temps très longue, et sous l'influence de circonstances très variées*, il me reste à parler de questions toutes nouvelles et qui offrent un grand intérêt.

La plus importante est de savoir si le limon des cavernes à ossemens renferme des poteries et des ossemens humains, et, dans l'affirmative, si ces objets sont de la même date; en un mot, il s'agit de savoir si l'homme a été *contemporain* des espèces d'animaux perdus qu'on rencontre ensevelis dans les cavernes, animaux qui ont été considérés par tous les naturalistes comme fossiles, et si par conséquent *il y a des ossemens humains fossiles*.

Depuis long-temps l'on avait observé dans les terrains considérés comme diluviens et dans le limon des cavernes, des restes de notre industrie et quelques fragmens

---

(1) Je pense même, contre l'opinion généralement accréditée, que les torrens qui coulent actuellement dans les vallées, bien loin d'avoir *comblé* les cavernes n'ont servi très souvent qu'à les déblayer.

d'ossemens humains, mais ces objets n'avaient pas fixé l'attention parce que l'on supposait que le mélange était *postérieur* et *accidentel*. Les chefs de la science le voulaient ainsi, et leur opinion avait la valeur d'une chose jugée. Cependant la découverte des cavernes de l'Aude, de l'Hérault et du Gard offrit à l'observation une foule de débris d'ossemens humains et des restes de poteries antiques, ensevelis dans le même limon, avec des hyènes, des lions, des tigres, des cerfs et une foule d'autres animaux appartenant à des espèces perdues. L'attention fut alors de nouveau fixée sur ces matières, et MM. de Serres, Jules de Christol et moi, après un examen attentif et consciencieux, pensâmes que tous ces objets étaient de la même date, d'où nous tirâmes la conclusion que l'homme avait été *contemporain d'espèces animales disparues aujourd'hui de la surface du globe* et considérées par tous les naturalistes comme *fossiles*.

Notre observation était basée principalement sur l'égale altération des ossemens et sur leur manière d'être dans la caverne. A ces preuves venaient encore s'en joindre d'autres, telles que la variété des espèces, qui n'avait pu être produite que par l'influence de la domesticité; la découverte d'ossemens d'espèces perdues, portant l'empreinte d'instrumens tranchans, etc., etc.

Le problême étant ainsi résolu, la question secondaire de l'existence de l'homme à l'état fossile se déduisait pour ainsi dire d'elle-même et devenait presque une question de mots, puisqu'il était évident que les contemporains d'animaux fossiles devaient recevoir le même

nom (1). Aussi nous n'hésitâmes pas, avec M. Jules de Christol, et malgré les répugnances que notre observation devait soulever, nous n'hésitâmes pas, dis-je, à proclamer, et nous soutenons encore aujourd'hui, que *l'homme existe à l'état fossile*. Les géologues ne confondent pas, je l'espère, notre observation avec la mystification du bloc informe de grès trouvé à Fontainebleau, et autres absurdités.

D'après ce que je dis dans la note ci-jointe, il demeure bien établi que la *position* d'un corps organisé est le seul caractère à consulter pour déterminer si un corps est réellement *fossile*; mais comme les couches évidemment régulières se confondent et se nuancent avec celles qui se déposent encore de nos jours, de telle

---

(1) Dans un travail publié il y a déjà plus de deux ans et qui a reçu une grande publicité, je me suis attaché à démontrer que la définition généralement reçue du mot fossile (corps organisé enseveli dans les couches régulières du globe), ne suffisait pas lorsqu'on voulait l'appliquer aux corps organisés ensevelis dans les dernières couches qui se sont déposées à la surface du globe, parce qu'il était impossible de dire *où finissaient les couches régulières*. Je dois encore faire remarquer que les caractères physiques et chimiques ne sont presque d'aucun secours pour indiquer qu'un corps organisé est fossile, puisqu'on donne ce nom *à tout ce qui rappelle l'existence d'un corps organisé*. C'est ainsi qu'on considère comme fossiles les moules, les empreintes et les pétrifications de toute nature, en un mot, les débris de tout ce qui a vécu, ou bien tout ce qui en rappelle l'existence positive.

M. Deshayes a très bien développé cette idée dans son ouvrage sur la description des coquilles caractéristiques des terrains.

sorte qu'il est impossible de dire où commencent les unes et où finissent les autres, il est également impossible de dire où finissent les corps organisés fossiles.

Plusieurs géologues bien convaincus de cette difficulté, avaient admis l'existence de *sub* fossiles ou *demi* fossiles ; mais la difficulté est toujours restée la même, malgré ces travaux. M. de Serres a également essayé de faire disparaître cette difficulté en appelant humatiles (d'*humatus*, corps enseveli) les corps organisés ensevelis depuis la dernière retraite des mers, réservant celui de *fossiles* pour tous ceux ensevelis pendant la période précédente. Mais, outre l'inconvénient d'un nom nouveau donné à ces *quasi fossiles*, à ces fossiles qui ne sont pas fossiles, cette nouvelle désignation offre l'inconvénient de s'appuyer sur un *événement* dont *l'époque géologique* n'est pas encore bien déterminée, et de pouvoir par son *étymologie* même s'appliquer à tous les corps organisés ensevelis dans les couches régulières du globe (1). Il vaut donc mieux laisser les choses telles qu'on les adopte généralement, convenir qu'on ne peut pas poser de limites, ne pas essayer d'établir une division là où il est encore impossible d'en créer une, et

(1) D'ailleurs en adoptant même le sens que M. de Serres attache au mot humatiles, l'homme existerait toujours à l'état fossile puisqu'il semble prouvé que depuis son existence la mer a été élevée de 100 ou 150 pieds au-dessus de son niveau actuel, et que plusieurs cavernes ont été comblées depuis cette époque ; c'est même ce qui expliquerait la présence de certaines coquilles marines dans le limon de quelques cavernes, et de quelques brèches osseuses. (Voyez à ce sujet les belles observations de M. Albert de Marmora.)

convenir franchement que puisque l'homme est contemporain d'espèces animales regardées par tous les naturalistes comme fossiles, l'existence de l'homme fossile ne peut être révoquée en doute.

La seule division que l'on pourrait adopter, et qui a été je crois déjà proposée, est la suivante :

Période géologique ancienne.

Elle renferme l'espace immense de temps qui a précédé l'apparition de l'homme à la surface du globe, et pendant laquelle se sont succédées une infinité de générations.

Période géologique moderne ou période autropæïenne caractérisée par la présence de l'homme. Cette période peut-être divisée en

Période ante-historique.

Elle a commencé avec l'apparition de l'homme à la surface du globe, et s'étend jusqu'au commencement des traditions les plus anciennes. Il est probable que pendant cette période la mer a été élevée de 150 pieds au-dessus de son niveau actuel. M. Reboul doit publier à ce sujet un travail fort important qui lèvera bien des doutes et fixera beaucoup d'irrésolutions.

Période historique.

Elle ne remonte guère au-delà de sept mille ans, c'est-à-dire à l'époque de la construction de Thèbes, pendant la 19e dynastie égyptienne (Josèphe cite mois par mois et jour par jour les rois de cette dynastie).

Cette période pourra reculer davantage par suite des nouvelles observations historiques.

Cette division offre comme on le voit l'avantage de n'être basée que sur des observations positives, et d'écarter la solution de la question relative à la *limite* des

fossiles, question qui, comme je l'ai déjà dit, ne me semble pas pouvoir être résolue *dans l'état actuel de la science.*

Avant de terminer ce qui est relatif aux ossemens humains fossiles, je dois dire que M. Desnoyers pense que ces ossemens sont très modernes et qu'ils ont appartenu aux premiers habitans des Gaules qui fixaient leur séjour dans les cavernes. Cette opinion, qui paraît probable pour la caverne du *Fort* près *Miallet*, dans laquelle M. Teissier a observé des figurines, des fragmens de jare, des bracelets et autres objets antiques, ne peut nullement s'appliquer aux localités que nous avons décrites avec MM. Marcel de Serres et Jules de Christol, et surtout à la caverne visitée et décrite avec tant de soin par ce dernier (1).

J'arrive maintenant à un autre ordre de considérations qui, quoique ne reposant pas sur des données aussi positives que les précédentes, n'en offrent pas moins un très grand intérêt. J'ai déjà dit que probablement depuis

---

(1) Peu importe, d'après ce que nous venons de dire, que les Aquitains se soient retirés dans les cavernes et que César ait ordonné de les y enfermer. Peu importe même sur toutes ces matières, le jugement de Florus. Vouloir ainsi généraliser tous les exemples, et dire que partout où l'on observe un mélange d'ossemens humains et d'animaux d'espèces perdues, ce mélange a eu lieu postérieurement, c'est présenter une fin de non-recevoir et déclarer à priori le problême insoluble. Mais encore une fois, et malgré ce que je viens de dire, je reconnais que les observations de MM. Desnoyers et Teissier sont vraies et offrent une grande importance; seulement elles ne me semblent pas susceptibles d'une application générale.

l'apparition de l'homme à la surface du globe, la mer avait été élevée de 150 pieds au-dessus de son niveau actuel. Les brèches de Cagliari, de Nice, de Gibraltar et de Tripoli en seraient une preuve, puisqu'elles renferment des coquilles marines. Il en serait de même d'un dépôt de coquilles renfermant des poteries observées par M. de La Marmora au cap Saint-Hospice, près Nice. Ce même phénomène se présente aussi dans les brèches osseuses de la Dalmatie et de la Syrie, qui renferment également des ossemens humains, et, d'après le comte Rasoumovski, dans les sables ossifères de Bades, près Vienne.

M. Boué a fait observer que ces faits avaient été remarqués dans beaucoup trop d'endroits pour pouvoir se plier à des explications plus ou moins ingénieuses par lesquelles on fait introduire les ossemens humains dans ces dépôts depuis les temps historiques.

Admettant donc que ces différentes observations sont exactes, que le niveau des mers a diminué par saccades, que cette diminution a été occasionnée par des secousses imprimées au sol et par le redressement subit de grandes chaînes de montagnes, et que la dernière retraite des mers a eu lieu pendant que l'homme existait déjà à la surface du globe, nous aurons une nouvelle preuve que toutes les cavernes à ossemens ne sont pas de la même époque, qu'un grand nombre se trouvait sous les eaux pendant la période tertiaire, et que certaines même, dont le niveau est très peu élevé, ont fort bien pu être submergées pendant la période paléontérienne ante-historique. D'après cette manière de voir, les cavernes n'auraient été comblées qu'au fur et à mesure de leur immersion.

S'il était permis d'émettre une opinion sur les restes de notre espèce dont j'ai parlé plus haut, et qui se trouvent ensevelis dans les cavernes et les brèches osseuses de plusieurs points de l'Europe, je me rangerais du côté des naturalistes qui pensent que nos contrées ont pu successivement être habitées par différentes races d'hommes (1).

Il est vrai que, en donnant à notre espèce une antiquité aussi reculée, l'on a le droit d'être surpris de ne pas trouver dans les annales de l'homme la tradition des commotions violentes que le sol a éprouvées et à la suite desquelles des montagnes se sont brusquement élevées, des fleuves ont changé leur cours, les carrières qui retenaient des amas immenses d'eaux ont été rompues, et les limites de la mer franchies. Si l'histoire reste muette sur tous ces événemens, ou si nous n'en possédons que des souvenirs extrêmement vagues et dénaturés, c'est que les traditions diminuent comme les sources à mesure qu'elles s'éloignent de leur point de départ. Ce n'est donc pas en compulsant les vieilles chroniques ou bien en étudiant l'écriture mystérieuse des peuples les plus anciens que nous pourrons espérer de découvrir l'histoire primitive du genre humain; la géologie seule peut renouer la chaîne des temps; mais cette science est encore entière-

(1) La forme des têtes trouvées à Vienne se rapprochait de celle des races africaines ou nègres. Celles trouvées dans la marne fluviatile des bords du Rhin et du Danube offraient de grandes ressemblances avec les têtes des Karaïbes ou celles des anciens habitans du Pérou et du Chili. Je pourrais ainsi multiplier les exemples, mais il suffira je pense de ceux que j'ai cités.

ment neuve, elle offre un champ immense à l'observation et promet de fournir un supplément à nos courtes annales; mais il faut ici plus que partout ailleurs employer le doute philosophique, ne rien adopter à la légère, comme aussi ne rien rejeter qu'après un examen sévère et impartial.

Je terminerai là ces observations, déjà bien longues, et que j'ai tâché cependant d'abréger le plus possible; mais je crois nécessaire de résumer en quelques phrases les points principaux de ce travail qui n'est pour ainsi dire qu'un sommaire de l'état actuel de nos connaissances sur l'une des questions les plus curieuses et les plus nouvelles de la géologie.

1° Les ossemens ensevelis dans les cavernes y ont été introduits de plusieurs manières différentes.

2° Les espèces ensevelies varient d'une localité à l'autre, et cette différence tient soit à l'époque du comblement, soit à la position géographique de la caverne.

3° L'homme a été contemporain des espèces d'animaux perdus que l'on rencontre ensevelis dans le limon des cavernes, animaux qui sont regardés par tous les naturalistes comme fossiles; l'homme existe donc à l'état fossile.

4° Le limon et les cailloux que l'on trouve dans les cavernes à ossemens n'ont pas été introduits dans ces cavités par une cause brusque et passagère, par un déluge enfin, mais y ont été au contraire introduits presque toujours lentement et de plusieurs manières différentes.

5° L'examen attentif des cailloux renfermés dans ce limon prouve d'une manière évidente qu'ils ont été en-

traînés des localités voisines, et par conséquent que la cause qui les a transportés était tout-à-fait locale.

6° La période pendant laquelle les cavernes à ossemens ont été comblées, a été très longue.

7° Dans certaines cavernes, le limon, les ossemens et les cailloux ont été introduits simultanément; dans d'autres au contraire le limon a été introduit plus tard et y a surpris les ossemens.

Tableau des animaux trouvés dans les cavernes du midi de la France.

Eléphant.
Rhinocéros.
Sanglier.
Cheval.
Bœuf, deux espèces.
Cerf, cinq espèces.
Antilope d'une très grande taille.
Chamois.
Chèvre.
Mouton.
Ours, deux espèces au moins.
Blaireau.
Tigre.
Lion.
Léopard.
Lynx.
Hyène fossile.
Hyène rayée (Christol).
Hyène brune (Christol).
Chien, deux espèces.
Loup.
Renard.
Putois (Christol).
Fouine (Christol).
Lièvre.
Lapin.
Lagomis.
Campagnol.
Plusieurs espèces d'oiseaux.
Tortue terrestre.
Lézard (*lacerta ocellata*).
Couleuvre, taille de la *coluber nutrix*.

La seule différence qui existe entre les cavernes de l'Angleterre et de l'Allemagne, comparées à celles du midi de la France, c'est qu'en Angleterre on y a trouvé

l'hippopotame, et à Sandwik en Vetsphalie, le glouton.

M. C. Prévost vient également d'observer des ossemens d'hippopotame dans les cavernes de Syracuse.

Considérations *sur les Eaux thermales des Cordilières;*

Par M. Boussingault.

Les géologues sont encore divisés sur la cause de la chaleur des eaux thermales. Les uns voient cette cause dans la haute température de l'intérieur du globe, les autres pensent qu'elle dépend d'une action chimique s'xerçant dans quelques circonstances locales, comme pourrait être une cause volcanique.

M. de Laplace est, je crois, le premier qui ait donné une explication de la chaleur des eaux thermales fondée sur la température élevée de l'intérieur de la terre; et il faut avouer que sur plusieurs points des Cordilières on observe des faits qui viennent à l'appui de cette ingénieuse explication. C'est ainsi que, dans la chaîne du littoral de Venezuela, on croit remarquer que la température des eaux thermales est d'autant moindre que leur hauteur absolue est plus considérable. Par exemple, l'eau chaude de las Trincheras, près Puerto-Cabello, qui se trouve presqu'au niveau de la mer, possède une température de 97° centigr. La source de Mariana, déjà élevée de 476 mètres, a seulement une température de

64° c. Enfin l'eau de la source d'Onoto, placée à 702 mètres d'élévation, n'est plus qu'à 44°,5 c.

Dans le terrain trachytique, surtout dans le voisinage des volcans, on n'observe plus cette régularité dans le décroissement de la température des eaux thermales, et il paraît que, dans cette circonstance, la cause locale qui occasionne le phénomène volcanique a une influence marquée sur la température de ces eaux. Il devient alors extrêmement intéressant de rechercher si les sources thermales ont leur origine dans les foyers volcaniques.

Il m'a semblé qu'il était possible d'aborder cette question, en soumettant à un examen chimique les eaux thermales voisines des volcans, en s'attachant surtout à déterminer la nature des gaz qu'elles laissent échapper. En effet, si ces gaz étaient les mêmes que ceux que nous avons reconnus dans les cratères, on aurait déjà une forte raison pour supposer que les eaux thermales aient été en contact avec les matières qui se trouvent dans les foyers volcaniques. Dès lors la détermination des substances salines dissoutes dans les eaux minérales acquiert un nouveau degré d'intérêt, puisque ces sels doivent être considérés comme des produits solubles qui existent ou se forment dans l'intérieur des volcans.

Ces diverses considérations m'ont engagé à entreprendre l'analyse des eaux thermales que j'ai rencontrées durant mes voyages. Je me bornerai ici à présenter les résultats que j'ai obtenus, en passant sous silence le détail des opérations chimiques.

Sources thermales qui avoisinent le volcan de Tolima.

Eau sulfureuse de Juan. — A environ 4,000 mètres de hauteur; température, 32° c.

Cette eau ne renferme que des gaz acides hydrosulfurique et carbonique.

Eau de Toche dans le Quindiù. — Élévation, 1955 mètres; température, 35°,5 c.

Acide carbonique libre...	En grande quantité.
Carbonate de chaux.....	0,00015
Chlorure de calcium.....	0,00002
Carbonate de fer........	Traces.
Silice..................	Traces.

Sources thermales voisines du volcan de Puracé.

Agua tibia. — Élévation, 4000 mètres; températ., 36°.

Gaz acide hydrosulfurique et carbonique.

Cette eau ne renferme pas sensiblement de matières salines.

Eau de Coconuco. — Élévation, 2500 mètres; température, 72°,8 c.

Gaz acide carbonique et hydrosulfurique en très grande quantité.

Sulfate de soude......	0,00390
Chlorure de sodium...	0,00275
Bi-carbonate de soude..	0,00069
Carbonate de chaux...	0,00010
Silice...............	0,00005

L'eau de Coconuco dépose une concrétion sur la nature de laquelle je reviendrai dans un travail particulier.

Sources voisines du volcan de Pasto.

Eau de Pandiaco. — Élévation, 2571 m.; temp., 36°c.

Gaz acide carbonique....	
Bi-carbonate de chaux...	0,00005
Carbonate de soude.....	0,00061
Carbonate de magnésie..	Traces.
Carbonate de fer.......	Traces.
Silice.................	Traces.

L'eau de Pandiaco a formé un dépôt calcaire assez considérable pour avoir donné lieu à l'établissement de plusieurs fours à chaux.

Volcan de Tuquères.

Sur la route de Tuquères à Guachucal, on voit une eau froide du sein de laquelle se dégage du gaz acide hydro-sulfurique.

Volcan de Cumbal.

Entre le volcan de Cumbal et le glacier de Chile on connaît une eau thermale fort abondante, dont la température est assez élevée pour durcir un œuf; cette eau laisse dégager du gaz acide hydrosulfurique et de l'acide carbonique.

Volcan d'Antisana.

Dans la ferme de Lysco à 3549 mètres de hauteur, on

observe une source ferrugineuse dont la température est de 27°,2 c. L'eau de cette source contient beaucoup d'acide carbonique, et elle a formé un dépôt calcaire qui est devenu, comme à Pandiaco, une exploitation de pierre à chaux.

Volcan de Cotopaxi.

Dans le village indien d'Alangazi, au pied du Cotopaxi, on trouve plusieurs eaux chaudes. La source de los Belermos possède une température de 36°,7 c. Cette eau est presque pure; elle ne renferme que des traces de chlorures de sodium, de magnésium et de calcium. Dans les environs du Cotopaxi, on place plusieurs sources sulfureuses.

Volcan de Tunguragua.

Le Tunguragua présente plusieurs sources thermales placées vers sa base.

L'eau de los Banos est ferrugineuse; cette source est très en vogue dans le pays; sa température est de 54°,4 c.; elle laisse dégager une grande quantité de gaz acide carbonique, et elle dépose un sédiment ocreux mêlé de carbonate de chaux. Le hameau de los Baños est élevé de 1909 mètres au-dessus du niveau de la mer, et se trouve sur la route qui conduit de Quito aux Missions de la rivière des Amazones.

On connaît encore près du Tunguragua une eau dont on extrait un sel purgatif auquel on attribue les plus grandes vertus médicinales. La source est située dans le torrent de Batcun.

L'eau de Batcun contient :

Sulfate de chaux........	0,00072
Sulfate de magnésie.....	0,00120
Sulfate de soude........	0,00443
Chlorure de sodium.....	0,00158
Silice..................	Traces.

Le Chimborazo, qui est évidemment un ancien volcan, offre près de Mocha des sources d'où se dégagent des gaz acides hydrosulfurique et carbonique.

Enfin, dans les environs de Cuenca, dans un terrain de grès soulevé par des porphyres qui se lient aux trachytes du volcan de Sangay, il existe une source très chaude qui produit une grande quantité des mêmes gaz.

Les faits que je viens de rapporter suffisent, ce me semble, pour établir d'une manière générale que les gaz qui accompagnent les eaux thermales qui prennent naissance dans le voisinage des volcans sont de même nature que ceux qui se rencontrent dans les cratères des mêmes volcans : du gaz acide carbonique et du gaz acide hydrosulfurique. Il est donc vraisemblable que les eaux chaudes du terrain trachytique des Cordilières doivent leur température aux feux souterrains, et il est assez naturel de penser que les sels dissous ou entraînés par les eaux proviennent de l'intérieur des volcans. En supposant que les sels contenus dans les eaux thermales existent dans l'intérieur des volcans des Cordilières, on peut expliquer d'une manière assez satisfaisante la pré

sence des gaz acides hydrosulfurique et carbonique dans leurs cratères. Ainsi l'acide carbonique peut être considéré comme un produit de carbonate de chaux ou de soude. Dans le premier cas, la chaleur seule suffirait pour donner lieu au dégagement de l'acide; dans le second, indépendemment d'une haute température, il faudrait encore que le carbonate alcalin fût en contact avec une substance siliceuse ou alumineuse, par exemple avec la roche trachytique elle-même.

Pour l'acide hydrosulfurique, on peut concevoir qu'il est produit par la réaction de la vapeur aqueuse sur du sulfure de sodium; en effet, il résulterait de cette réaction du sulfate de soude, sel qu'on rencontre dans la plupart des eaux thermales et du gaz hydrosulfurique qui se présente tant dans les eaux thermales que dans les cratères des volcans.

En suivant ce raisonnement dans sa dernière conséquence, il faut aussi rendre compte des réactions que pourrait offrir le chlorure de sodium; car ce sel existant dans la plus grande partie des eaux thermales, il devrait, dans l'hypothèse qui nous occupe, exister également dans les foyers volcaniques. Or, quand les chlorures alcalins sont exposés à une haute température, sous l'influence de la vapeur aqueuse, à l'action de matières siliceuses, il se dégage du gaz acide hydrochlorique. Cependant, ce gaz ne fait pas partie des fluides élastiques qui sortent des volcans que j'ai observés dans la proximité de l'équateur. Peut-être que l'absence de cet acide dans les produits gazeux des volcans est due à la cause qui fait qu'il ne se trouve jamais à l'état libre dans les eaux thermales; cette cause est pour les eaux la présence

des carbonates. On conçoit, en effet, que l'acide hydrochlorique ne peut pas se rencontrer avec des carbonates sans les décomposer; donc, si ces carbonates font réellement partie des substances renfermées dans les foyers volcaniques, on conçoit encore que l'acide hydrochlorique, à mesure qu'il prend naissance, doit attaquer les carbonates avec lesquels le chlorure de sodium est lui-même mêlé en formant de nouveaux chlorures terreux ou alcalins et en donnant lieu à un dégagement d'acide carbonique. Si, au contraire, il existait dans un volcan des chlorures sans mélange de carbonates, il pourrait alors se dégager de l'acide hydrochlorique. Ainsi dans cette hypothèse, les acides hydrochlorique et carbonique ne sauraient se rencontrer à l'état de mélange qu'autant que les chlorures alcalins mêlés aux carbonates seraient prépondérans.

Je terminerai ces considérations sur les eaux thermales en recherchant si la température de ces eaux est sujette à varier.

En 1800, M. de Humboldt trouva la température de la source de Mariara de 59°,3 c. En 1823, nous avons vu, M. Rivero et moi, le thermomètre monter à 64° c. dans la même source. Une différence aussi considérable, comme l'est celle de 4°,8 c., ne saurait être attribuée à une erreur d'instrument, d'autant plus que nos observations thermométriques de la Guayra et de Caracas s'accordent avec celles faites dans les mêmes villes par M. de Humboldt. On pourrait plutôt craindre que la source de Mariara formant un ruisseau étendu, les observations n'aient point été faites exactement au même endroit, quoiqu'en général un observateur qui détermine

la température d'une eau thermale n'observe pas en un seul point, mais s'applique à trouver l'endroit le plus chaud. Au reste, les objections qu'on pourrait à la rigueur élever sur les observations de Mariara disparaissent complètement pour celles qui ont été faites à la source de las Trincheras près Puerto-Cabello. A las Trincheras, l'eau sort de deux petits bassins placés l'un près de l'autre et creusés dans le granite. Le plus grand de ces deux bassins a une capacité d'environ deux pieds cubiques. M. de Humboldt donne 90°,4 c. pour la température de l'eau chaude de las Trincheras. 23 ans plus tard, nous avons trouvé 92°,2 c. pour la température d'un bassin et 97° c. pour la température de l'autre. Nos observations, comme celles de M. de Humboldt, sont du mois de février. Il semble donc que, dans le court espace de 23 ans, la température des eaux thermales de Mariara et de las Trincheras s'est accrue de plusieurs degrés. Il est à remarquer que, pendant l'intervalle qui sépare le voyage de M. de Humboldt de l'époque à laquelle nous visitions la chaîne du littoral, Venezuela fut ébranlé par le grand tremblement de terre du 26 mars 1812, dont les secousses détruisirent la ville de Caracas et toutes celles situées dans la Cordilière orientale, en faisant périr plus de 30,000 habitans. Les eaux chaudes qui sourdent du granite de la Cordilière du littoral sont presque pures; elles ne renferment qu'une petite quantité de silice en dissolution et du gaz acide hydrosulfurique mêlé d'un peu de gaz azote. Leur composition est identique avec celle qui résulterait de l'action de l'eau sur le sulfure de silicium. Quand on verse de l'eau sur du sulfure de silicium, il se produit de la chaleur, une partie de l'eau est décom-

posée, ses élémens se combinent avec les élémens du sulfure pour former de l'acide silicique soluble et de l'acide hydrosulfurique; en un mot, il en résulte une eau chaude qui tient en dissolution de la silice et de l'hydrogène sulfuré. Telle est aussi la composition des eaux thermales du terrain granitique de Venezuela.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Césaris (l'abbé *Angelo*), né . . . . ., est mort à Milan le 18 avril 1832.

Césaris a été pendant long-temps le collaborateur d'Oriani dans la publication des Éphémérides astronomiques de Milan. Les Mémoires de la Société italienne contiennent plusieurs observations d'oppositions et de conjonctions de planètes, dues à cet astronome, et qui n'ont pas été sans utilité. Son principal travail est, toutefois, un précieux recueil d'observations météorologiques faites à Bréra, pendant plus de 60 ans, dans le même local, avec les mêmes instrumens et suivant les mêmes méthodes. Césaris a cru pouvoir en déduire que le climat de Milan a changé, que la pluie y est aujourd'hui plus abondante que jadis; mais cette conclusion a été contestée.

Laugier (*André*), né à . . . . ., mort à Paris du choléra le 19 avril 1832, à l'âge de . . . . ans.

Laugier, ami et parent de Fourcroy, lui succéda au

Muséum d'histoire naturelle comme professeur de chimie générale. Le résumé de ses leçons a été publié, peu de temps avant sa mort, en 2 vol. in-8°. Il serait superflu de présenter ici l'énumération des titres de Laugier à la reconnaissance du monde savant, puisque la presque totalité de ses Mémoires a été publiée dans ces Annales. Nous ne pouvons cependant nous dispenser de citer ses importantes analyses des aérolithes et la découverte qu'il a faite du chrôme comme principe caractéristique de ces singuliers corps dont l'origine est encore problématique.

Henri Cassini, naquit à Paris en 1781. Il est mort du choléra le 23 avril 1832, à l'âge de 51 ans.

Les nombreux Mémoires de botanique de Cassini ont été réunis dans un recueil intitulé : *Opuscules phytologiques* (1826). Ces Mémoires sont principalement relatifs à la famille des synanthérées, à la graminologie, à la structure des végétaux, à l'origine et à la nature du nostoc, etc. Le Dictionnaire des Sciences naturelles de Levrault renferme beaucoup d'articles du même auteur.

Cassini était conseiller à la Cour de cassation, pair de France et membre libre de l'Académie des Sciences. Quatre de ses ancêtres avaient déjà appartenu à ce corps savant dans la section d'astronomie.

Alphonse-Jean-Claude-Bourguignon Duleau, naquit à Paris le 30 avril 1789. Il est mort dans la même ville, du choléra, le 26 avril 1832, à l'âge de 43 ans.

Les sciences sont redevables à Duleau d'un ouvrage classique *sur la résistance du fer forgé*. Comme ingé-

nieur, il avait pris part à la rédaction du projet du pont d'Aiguillon sur le Lot, à la construction du pont de Bordeaux, à l'achèvement du canal de l'Ourcq, à la construction du canal Saint-Martin et en particulier à celle de tous les ponts tournans qu'on y remarque ; à l'étude d'un canal projeté entre Paris et Strasbourg, à la reconnaissance du cours de la Seine entre Rouen et Saint-Denis. Les résultats de ce dernier travail se trouvent consignés dans un ouvrage qui a été publié en 1830 par MM. Coïc et Duleau.

Au moment où la mort est venu le frapper, Duleau faisait exécuter plusieurs des nombreux égoûts de la capitale. Le conseil municipal de Paris voulant honorer la mémoire d'un ingénieur aussi habile et aussi probe, a voté spontanément en faveur de sa veuve une pension reversible sur la tête de ses enfans.

Duleau était par sa mère, Françoise Gassendi, de la famille du célèbre professeur du Collége de France.

Georges-Léopold-Chrétien-Frédéric-Dagobert Cuvier, naquit à Montbéliard le 23 août 1769. Il est mort à Paris le 13 mai 1832, à l'âge de 63 ans, d'une paralysie de l'œsophage.

La famille de l'illustre secrétaire de l'Académie des Sciences, était originaire d'un village du Jura qui s'appelle encore Cuvier. Après avoir fait ses premières études dans le gymnase de Montbéliard, Cuvier fut placé en 1784 à l'Académie dite Caroline de Stuttgard, où il resta pendant 4 ans. Au mois de juillet 1788, il alla s'établir en Normandie auprès de la famille protestante du comte d'Hericy, qui lui confiait l'éducation d'un de

ses enfans. Le voisinage de la mer lui permit de suivre certains travaux d'histoire naturelle pour lesquels il avait montré un goût décidé dès sa première jeunesse. C'est dans cette retraite du château de Fiquainville que Cuvier fit la connaissance de M. Tessier, de l'Académie des Sciences. Ce célèbre agronome le mit en rapport avec un grand nombre de savans de la capitale, qui ne tardèrent pas à l'appeler auprès d'eux. En 1795 Cuvier fut nommé, par l'influence de Millin, membre de la commission des arts, et peu à près, sur la recommandation de M. Tessier, professeur à l'École centrale du Panthéon. Le premier ouvrage de Cuvier, le *Tableau élémentaire de l'histoire naturelle des animaux*, est le résumé des leçons qu'il donnait dans cet établissement. L'amitié de Geoffroy, de Jussieu, de Lacépède transporta bientôt le jeune naturaliste sur un théâtre qui était l'objet de toute son ambition : on le chargea, au Muséum d'histoire naturelle, de l'enseignement de l'anatomie comparée.

A partir de cette époque, les mémoires, les découvertes de Cuvier se succédèrent sans interruption. Les emplois, les honneurs, les dignités académiques et administratives vinrent aussi le chercher avec une rapidité inaccoutumée. Cuvier fut appelé en 1796 à l'Institut qui venait d'être créé. En 1802 nous le trouvons au nombre des six inspecteurs-généraux nommés par le premier consul pour présider à l'établissement des lycées dans trente villes de France. Bientôt après il devient l'un des deux secrétaires perpétuels de la première classe de l'Institut. En 1808 l'Université impériale se l'attache

comme conseiller à vie. En 1809 et 1811, Cuvier organise les Académies dans la plus grande partie des provinces italiennes réunies à l'empire. En 1811 il remplit une mission toute semblable en Hollande et dans les villes anséatiques. En 1813 il va enfin porter les institutions universitaires à Rome. Le succès de cette dernière mission lui vaut une place de maître des requêtes au conseil-d'état. Après la restauration, le mois de septembre 1814 nous le montrera conseiller d'état; le mois de février 1815, conseiller dans le conseil royal de l'instruction publique; l'année 1818, membre de l'Académie française; l'année suivante, président de la section de l'intérieur au conseil-d'état; la fin de l'année 1831, pair de France.

Nous ne ferons pas aux lecteurs des *Annales* l'injure de transcrire ici les titres scientifiques de Cuvier; nous espérons seulement qu'ils nous pardonneront de rapporter, en terminant cette courte notice, les paroles que M. Arago prononça le 16 mai 1832 sur la tombe de son illustre confrère, au nom de l'Académie des Sciences :

« Messieurs,

« Un illustre géomètre (1) qui, par l'ancienneté, l'im-
« portance et la variété de ses travaux, marche de front
« avec les plus hautes notabilités scientifiques de l'Eu-
« rope, n'apprit lundi l'immense perte que l'Académie
« venait de faire qu'en arrivant dans la salle de nos

---

(1) M. Le Gendre.

« séances : Voilà, s'écria-t-il aussitôt, un bien cruel
« événement : il nous rapetisse tous !

« Cette exclamation résume d'une manière fidèle et
« naïve, les sentimens douloureux que chacun de nous
« éprouvait ; elle caractérise mieux que de longs discours
« le malheur que nous déplorons aujourd'hui. La So-
« ciété royale de Londres, l'ancienne Académie des
« Sciences de Paris, celles de Pétersbourg et de Stoc-
« kholm furent frappées au cœur quand elles perdirent
« Newton, d'Alembert, Euler, Linné. Notre tour est
« venu, Messieurs : la classe de l'Institut au nom de
« laquelle j'ai l'honneur de parler, a été frappée au cœur
« le 13 mai 1832.

« Depuis quelques années, la mort, comme la foudre,
« s'attaque aux sommités : c'est ainsi, Messieurs, mon
« énumération sera malheureusement bien longue, c'est
« ainsi que Montgolfier, Fourcroy, Malus, Lagrange,
« Monge, Hauy, Delambre, Berthollet, Carnot, La-
« marck, Laplace, Fresnel, Fourier, Vauquelin, ont
« été coup sur coup enlevés aux sciences dont ils éten-
« daient sans cesse le domaine, à la France qui s'hono-
« rait de leur renommée, à l'Académie qu'ils couvraient
« de leur gloire. Dans toute autre pays la disparition de
« cette double et brillante pléiade eût été irréparable ;
« en France, terre féconde et privilégiée, d'illustres
« géomètres, de grands chimistes, d'ingénieux physi-
« ciens, de savans naturalistes ont promptement placé
« leur nom à côté des noms européens que je viens de
« rappeler. Aujourd'hui même, je l'affirme avec la cer-
« titude de n'être démenti nulle part, la seule ville de

« Paris compte encore dans son sein un plus grand « nombre de ces hommes rares dont la postérité garde « le souvenir, qu'aucune contrée du monde.

« Je serais beaucoup plus réservé s'il fallait me pro- « noncer sur des supériorités personnelles; la Suède « citerait alors le chimiste dont elle est si fière; l'Alle- « magne son illustre voyageur, ses profonds géomètres, « ses infatigables astronomes; l'Angleterre, un bota- « niste célèbre, d'habiles physiciens, d'éminens géolo- « gues. Un homme, un homme seul avait trouvé le se- « cret de triompher des prétentions, ordinairement si « exigeantes, de ceux qui parcouraient la même car- « rière que lui. Il avait vaincu jusqu'aux préjugés na- « tionaux. De Dublin à Calcuta, d'Upsal au port Jack- « son, Cuvier était unanimement proclamé le plus grand « naturaliste de notre siècle. Cuvier était au milieu de « nous l'image vivante, incontestable et incontestée, de « la prééminence scientifique de la France : sa mort « nous rapetisse tous.

« Il y a toujours dans les découvertes scientifiques, « même dans celles des plus grands génies, la part de « quelque circonstance heureuse. C'était là, Messieurs, « ce qu'éprouvait Lagrange lorsqu'il comparait les ef- « forts inouïs dont ses prodigieuses conceptions mathé- « matiques avaient été le fruit, aux efforts infiniment « moindres que des découvertes peut-être plus impor- « tantes semblaient avoir exigé; c'était là ce qu'il vou- « lait dire quand il s'écriait avec un vif sentiment d'a- « mertume : Combien Newton a été heureux que de « son temps le système du monde restât encore à décou-

« vrir! Plus d'un naturaliste, dans la suite des siècles,
« répètera, sans doute, en songeant à Cuvier, l'excla-
« mation de l'immortel géomètre.

« Lorsque Cuvier hasarda ses premiers pas dans la
« route immense et non frayée que depuis il a parcourue
« avec tant d'éclat, deux hommes supérieurs, Saussure
« et Werner, venaient d'étudier, l'un sur les croupes
« neigeuses des Alpes, l'autre dans les profondeurs des
« mines de Saxe, la partie purement minérale du grand
« problême de la théorie de la terre, et d'en marquer les
« traits les plus saillans. La question envisagée sous ce
« point de vue, n'était plus alors assez large pour le
« génie de Cuvier.

« A la même époque, d'autres observateurs recueil-
« laient par milliers, des débris fossiles de corps orga-
« nisés. Ces objets, considérés comme de simples cu-
« riosités, allaient à ce seul titre s'enfouir dans les col-
« lections publiques et dans celles des amateurs. L'œil
« pénétrant de Cuvier aperçut de prime abord tout ce
« que leur étude dévoilerait de vérités nouvelles, et la
« direction de ses recherches se trouva fixée.

« Les restes des animaux fossiles, les os des quadru-
« pèdes surtout, se rencontrent rarement réunis. On les
« trouve jetés pêle-mêle, fracturés de mille manières,
« et le naturaliste est réduit à déterminer l'ordre, le
« genre, l'espèce et la taille des individus dont il a les
« débris sous les yeux, d'après l'inspection des plus
« petits fragmens. De là la nécessité d'une science dont
« avant Cuvier il existait à peine de légers rudimens;
« de là cet admirable anatomie comparée qui, établis-

« sant dans tous les êtres organisés une corrélation
« spéciale et intime entre les parties les plus éloignées
« et en apparence les plus distinctes, permet de décider
« d'après la forme d'un os quelconque, d'un os du pied
« par exemple, si l'animal auquel cet os appartenait
« était carnivore ou s'il se nourrissait de végétaux.

« Les immenses travaux de Cuvier sur les animaux
« fossiles ont été des applications continuelles des lois
« qu'il avait lui-même découvertes. Antiquaire d'une
« espèce nouvelle, pour me servir d'une de ses heureuses
« expressions, il eut toujours à reconstruire les monu-
« mens dont il voulait déterminer les âges relatifs. C'est
« ainsi qu'ont été établis de magnifiques rapports entre les
« espèces et les couches minérales, autour desquels sont
« venus depuis prendre place et se grouper des milliers
« d'observations recueillies par les naturalistes dans les
« quatre parties du monde; c'est ainsi qu'ont été recréés
« ces quadrupèdes à dimensions colossales, ces reptiles
« à formes si bizarres que des convulsions terrestes,
« que d'effroyables cataclysmes ont fait disparaître à ja-
« mais de la surface du globe. L'anatomie comparée,
« les recherches sur les animaux fossiles, disons-le har-
« diment, sont des monumens impérissables qui porte-
« ront le nom de Cuvier à la postérité la plus reculée.

« Mais je m'aperçois, déjà bien tard peut-être, que
« mon admiration profonde pour les découvertes géo-
« logiques de notre illustre confrère, m'entraîne dans
« des détails qui seront mieux placés ailleurs et dans
« une autre bouche. Je ne m'arracherai pas néanmoins
« au douloureux devoir que je remplis dans ce moment,

« sans jeter quelques paroles de souvenir sur l'homme
« et sur le père de famille.

« C'eût été assurément chez l'auteur de si grands tra-
« vaux un sentiment bien légitime que la conscience de
« sa haute supériorité; toutefois ce sentiment, s'il exis-
« tait, n'influait point sur la simplicité, je dirai plus,
« sur la naïveté des manières habituelles de Cuvier. Si
« des personnes qui ne le rencontraient guère que dans
« nos réunions académiques, ont cru pouvoir lui adres-
« ser le reproche, bien léger sans doute, de se dépouil-
« ler rarement d'une certaine nuance de raideur et de
« préoccupation, ceux qui le connurent dans l'intimité
« seraient coupables de ne pas dire ici à quel point il
« avait un caractère facile et conciliant. Son salon, voi-
« sin de ces immenses cabinets d'anatomie comparée
« que les naturalistes regardent comme l'une de ses plus
« importantes créations, était le rendez-vous des illus-
« trations de notre France et des savans étrangers que
« le goût des voyages ou les tempêtes politiques ame-
« naient sur notre sol hospitalier. Là une égale bien-
« veillance était acquise à tous. Pour moi, Messieurs,
« depuis que les suffrages de mes confrères, en m'impo-
« sant des devoirs difficiles, me rapprochèrent de Cuvier,
« j'eus chaque jour l'occasion d'admirer davantage le
« charme de sa conversation, l'immense variété de ses
« connaissances, la prodigieuse activité de son esprit.

« Cette activité ne l'a pas abandonné même dans ses
« derniers momens. Les circonstances qui ont accom-
« pagné la fin d'une si brillante vie doivent être recueil-
« lies avec un soin religieux. Disons-les autant pour

« honorer le grand homme que pour montrer à tous la
« puissance de la vraie philosophie.

« Lorsqu'il ressentit les premières atteintes de la ma-
« ladie à laquelle il a succombé, Cuvier ne put pas
« vaincre un sentiment pénible; mais ce besoin qu'il
« éprouvait de ressaisir une vie prête à lui échapper
« était l'effet de son amour de la science. Il aperce-
« vait devant lui un long avenir d'utilité et de gloire; il
« croyait n'avoir point encore couronné le magnifique
« monument élevé de ses mains aux sciences naturelles.
« Ces regrets donnés à de futurs travaux, à des décou-
« vertes qui germaient dans une inépuisable intelligence,
« furent de courte durée. Après avoir pourvu par des
« arrangemens particuliers à la publication de ses ou-
« vrages inachevés; après avoir confié cette tâche im-
« portante et sacrée à deux de ses collaborateurs et amis,
« MM. Valenciennes et Laurillard; après avoir donné
« à son frère qui lui fut toujours si dévoué, à son jeune
« neveu, de précieuses marques de souvenir, il reporta
« toutes ses pensées sur la femme si bonne, si distin-
« guée, si respectable à laquelle il avait uni son exis-
« tence; il dicta avec une admirable tranquillité d'esprit
« des dispositions inspirées par la plus prévoyante ten-
« dresse.

« Espérons, Messieurs, que la veuve de l'homme de
« génie que nous pleurons trouvera dans les regrets
« unanimes de l'Europe savante quelque adoucissement
« à sa trop légitime douleur; espérons aussi que les
« préoccupations politiques resteront muettes sur les
« bords d'une tombe qui va bientôt recouvrir une des

« gloires de la France. Cette gloire nous appartient,
« nous devons tous en être jaloux.

« Il y a maintenant dix jours, pendant l'avant-der-
« nière séance de l'Académie, à cette place où les re-
« gards des étrangers venaient contempler notre illus-
« tre secrétaire avec une si vive curiosité, il me parlait
« encore des améliorations dont lui seul peut-être croyait
« ses grands ouvrages susceptibles, des additions nom-
« breuses qui devaient enrichir les nouvelles éditions
« qu'il préparait : Voilà, me disait-il, pour cette an-
« née mes travaux de prédilection ; j'y consacrerai tout
« le temps des vacances. Une semaine, hélas ! ne s'était
« pas encore écoulée, et ces projets n'étaient plus qu'un
« vain rêve, et la mort nous avait enlevé l'une des plus
« vastes intelligences dont l'humanité puisse se glorifier,
« et notre grand naturaliste n'était plus que la froide
« dépouille à laquelle nous rendons les derniers devoirs !
« Puisse, Messieurs, cette brillante jeunesse qui, hier
« encore, au Collége de France, écoutait avec tant de
« recueillement les éloquentes paroles de Cuvier ; qui,
« aujourd'hui, pressée en foule autour de son cercueil,
« fait éclater de si honorables sentimens de douleur et
« de reconnaissance ; puisse-t-elle bientôt voir surgir de
« son sein un digne successeur de celui qu'on avait si
« justement nommé l'Aristote du 19e siècle !

« Adieu, mon cher et illustre confrère ! adieu Cuvier,
« adieu ! »

Sérullas, naquit à *Pont-Cin,* département de l'Ain,

en 1774. Il est mort à Paris, d'une attaque de choléra, le 24 mai 1832, à l'âge de 58 ans.

Les résultats des travaux scientifiques de Sérullas se trouvent consignés dans de nombreux mémoires qui presque tous ont été insérés dans ces Annales, et dont il serait conséquemment superflu de présenter ici l'énumération. En les parcourant, on n'aura pas manqué de remarquer la prédilection singulière que Sérullas montra dans tous les temps, pour les expériences qui offraient de grands dangers, soit à raison des émanations délétères qu'elles occasionnaient, soit par d'imminentes chances d'explosion.

Sérullas avait quitté sa ville natale en 1793 comme pharmacien militaire. Il fit en cette même qualité les campagnes d'Allemagne, d'Italie et de Russie. Après sa sortie de Torgau, dont il subit le long blocus, Sérullas fut nommé pharmacien en chef de l'hôpital militaire de Metz, et, quelques années après, directeur de la pharmacie du Val-de-Grâce à Paris. L'Institut s'empressa de se l'associer dès qu'il eut une place vacante. L'Académie et le Muséum l'avaient désigné pour remplir la chaire de Fourcroy, très peu de jours avant que la cruelle épidémie qui a fait tant de ravages dans la capitale, ne vint le frapper au milieu de ses travaux.

Christian, né à .... en Belgique, le ...., est mort à Argenteuil près de Paris, le 18 juin 1832.

On doit à M. Christian un ouvrage en 3 vol. in-4° intitulé : *Traité de mécanique industrielle*. Christian était directeur du Conservatoire des arts et métiers.

Corancez, naquit à Paris en 1770. Il est mort à Asnières (Seine) le 2 juillet 1832, d'une attaque de choléra.

Les ouvrages de Corancez sont :

Histoire des Wahabis depuis leur origine jusqu'à la fin de 1809, 1 vol. in-8°, 1810. (Cet ouvrage valut à M. Corancez le titre de correspondant de la 3e classe de l'Institut) ;

Itinéraire d'une partie peu connue de l'Asie mineure, 1 vol. in-8°, 1816 ;

Recherches sur la nature et la distinction des idées, in-8°, 1818 ;

Théorie du mouvement de l'eau dans les vases, 1 vol. in-4°, 1830 ;

Mémoire sur la résolution des équations, Journal de l'École polytechnique, tome x.

Corancez fit partie en 1798 de la commission scientifique qui accompagna l'armée d'Orient. Nommé membre de l'Institut d'Égypte, il lui présenta plusieurs mémoires, l'un, entre autres, sur les moyens de remédier à l'effet de la dilatation des métaux dans les balanciers des montres. En 1802 Corancez remplissait à Alep la place de consul général de France.

Antoine Portal était né à Gaillac, le 5 janvier 1742. Il est mort à Paris le 23 juillet 1832, à l'âge de 90 ans.

Nous transcrirons ici les titres de ses principaux ouvrages :

Observations sur les vapeurs méphitiques, sur les noyés, sur les enfans qui paraissent morts en naissant, etc., etc., 1 vol. in-8° (la première édition est de 1787);

Considérations sur la nature et le traitement des maladies de famille et des maladies héréditaires; 1 vol. in-8° (la 3e édition est de 1814);

Observations sur la nature et le traitement de la phthisie pulmonaire, 1 vol. in-8°, 1792;

Observations sur la nature et le traitement de l'apoplexie, 1 vol. in-8°, 1811;

Observations sur la nature et le traitement des maladies du foie, 1 vol. in-8°, 1813.

Observations sur la nature et le traitement du rachitisme, 1 vol. in-8°, 1797;

Histoire de l'anatomie et de la chirurgie, 6 vol. in-8°, 1770;

Cours d'anatomie médicale; 5 vol. in-4°, 1804.

Portal doit être placé au premier rang de ceux qui, par leur influence, ont obtenu en France que les médecins se livrassent à des études anatomiques. Les jeunes élèves, soit dans les réunions où ils se portaient en foule pour profiter des excellentes leçons du savant professeur, soit dans les entretiens particuliers qu'il leur accordait avec tant de complaisance, recevaient constamment de lui le conseil de *passer alternativement du lit des malades aux amphithéâtres*. Cette marche, si peu suivie jadis, si universellement adoptée aujourd'hui, est sans contredit la principale cause des progrès récens que nous avons vu faire à l'art de guérir.

Peu de médecins ont eu une pratique plus étendue. Plusieurs fois dans la même journée, Portal passait du palais des rois, de la demeure somptueuse des riches, dans l'humble réduit du pauvre, apportant à tous les fruits de sa longue expérience avec une égale sollicitude.

Portal appartenait à l'Académie des Sciences depuis 63 ans, lorsque la mort est venu le frapper.

Chaptal (*Jean-Antoine*), naquit en 1756 à Nozaret (Lozère). Il est mort à Paris le 29 juillet 1832, à l'âge de 76 ans.

Voici les titres de ses principaux ouvrages :

Élémens de Chimie, 3 vol. in-8° (La première édition parut en 1790; la quatrième est de 1803. Cet ouvrage a été traduit dans presque toutes les langues.)

Essai sur le perfectionnement des arts chimiques en France, in-8°, 1800.

Art de faire, de gouverner et de perfectionner les vins, 1 vol. in-8° (1re édition 1801; 2e édition 1819).

Traité théorique et pratique sur la culture de la vigne, 2 vol. in-8° (1re édition 1801; 2e édition 1811).

Art du teinturier et du dégraisseur, in-8°, 1800.

Essai sur le blanchîment, in-8°, 1801.

Chimie appliquée aux arts, 4 vol. in-8°, 1807.

Art de la teinture du coton en rouge, in-8°, 1807.

De l'Industrie française, 2 vol. in-8°, 1819.

Mémoire sur le sucre de betteraves, in-8° (1re édition 1815, 3e édition 1821).

Chimie appliquée à l'agriculture, 2 vol. in-8° (1[re] édition 1823 ; 2[e] édition 1829).

Chaptal fit ses premières études à Mende d'où il se rendit à l'École de médecine de Montpellier et ensuite à Paris. En 1781 il fut nommé à la chaire de chimie que les états de Languedoc venaient de créer. Héritier d'une grande fortune qu'un de ses oncles lui avait léguée, il fonda dans sa ville d'adoption, d'importantes fabriques de produits chimiques, et dota ainsi la France de diverses substances précieuses que jusque-là elle avait été chercher à l'étranger. En 1793, Chaptal fut appelé dans la capitale par le comité de salut public pour y diriger la fabrication du salpêtre qui ne nous arrivait plus de l'Inde et dont on avait un si pressant besoin. Le grand établissement de Grenelle devint ainsi le principal théâtre de ce zèle et de cette habileté industrielle dont Chaptal a donné tant de preuves pendant toute sa vie. L'École polytechnique le compta parmi ses premiers professeurs; l'Institut le nomma le 5 prairial an VI à la place que la mort de Payen avait laissé vacante. Napoléon, après l'établissement du consulat, l'appela au conseil-d'état. En l'an IX il lui confia le ministère de l'intérieur. Chaptal quitta ces hautes fonctions vers la fin de l'an XII. Son ministère de quatre années fut marqué par des actes importans dont nous empruntons le tableau à une excellente notice de M. Degérando :

« Chaptal donna des directions aux conseils-généraux
« des départemens qui débutaient dans leurs fonctions ;

« il s'attacha avec un soin particulier à relever les éta-
« blissemens d'humanité que les malheurs des temps
« avaient réduits à la plus extrême détresse ; il pourvut
« à la liquidation des dettes qui accablaient les hospices,
« et leur constitua un nouveau patrimoine en leur assi-
« gnant une part dans le produit des octrois, en établis-
« sant des quêtes à leur profit, en provoquant la loi du
« 4 ventôse an IX et la cession de rentes et de domaines ;
« il leur procura le remboursement de leurs créances
« sur l'état ; il en régla l'administration, la comptabi-
« lité ; des commissions gratuites furent instituées pour
« les régir. A Paris, le funeste régime de l'entreprise
« fit place au régime paternel ; le conseil général des
« hospices fut créé et porta d'immenses et rapides amé-
« liorations dans tous les établissemens hospitaliers de
« la capitale. Chaptal rappela dans les hôpitaux les
« sœurs de charité, si dignes de leur nom, qui conso-
« lent le malheur ou le soulagent. Il réorganisa les
« monts-de-piété ; il prescrivit les soins dus aux enfans
« abandonnés, chercha à prévenir les abus dans leur ad-
« mission, veilla à ce qu'ils fussent mis en apprentissage,
« ordonna des mesures pour les secours à domicile, pour
« la répression de la mendicité et du vagabondage ; il ne
« négligea rien pour propager la salutaire pratique de la
« vaccine, dont le généreux Larochefoucauld-Lian-
« court venait de nous apporter le bienfait ; il créa
« cette Société de vaccine qui exerça une influence si
« salutaire, et que nous avons eu depuis la douleur de
« voir supprimer par une administration malfaisante.
« Il introduisit les ateliers de travail dans les prisons et

« commença à en réformer le régime. Les intérêts de la « santé publique n'excitèrent pas moins sa sollicitude. Il « provoqua les lois du 19 ventose et du 21 germinal an « XI, et les arrêtés du gouvernement des 20 prairial et « 28 thermidor de la même année sur l'exercice de la « médecine et de la pharmacie ; il les commenta par ses « instructions, il organisa les cours d'accouchement, « provoqua le décret du 23 prairial an XII sur la police « des inhumations, et régla l'exploitation des eaux mi- « nérales.

« Mais ce fut sur les intérêts de l'industrie que se di- « rigèrent, comme on devait s'y attendre, ses médita- « tions les plus habituelles ; il en étudia tous les besoins, « il leur donna des organes ; il provoqua la loi du 22 « germinal an XI sur la police des ateliers, le décret du « 9 frimaire an XII sur les livrets des ouvriers ; il établit « les bourses et les chambres de commerce, les cham- « bres consultatives des arts et manufactures ; il proposa « le retour quinquennal des expositions des produits « de l'industrie et les récompenses dont elles deviennent « l'occasion. Les écoles d'arts et métiers, le conserva- « toire, devenus tous ensemble un grand musée et une « grande école, sont des monumens de sa sollicitude « éclairée, car c'était surtout en répandant l'instruction « qu'il voulait favoriser le développement de l'industrie. « Il fit publier les procédés utiles ; il visitait les ateliers, « il s'entretenait avec les fabricans, il leur offrait ses « conseils, applaudissait aux découvertes, aux perfec- « tionnemens, il favorisait l'importation des procédés « et des appareils venant de l'étranger. Ses encourage-

« mens, dispensés avec discernement et justice, acqué-
« raient un nouveau prix par la valeur de son suffrage.
« Sa vigilance s'étendit sur les mines, usines, salines,
« sur les tourbes, sur les approvisionnemens et les sub-
« sistances, sur la circulation des grains, sur l'établis-
« sement du système des poids et mesures si vivement
« réclamé dans l'intérêt du commerce et si fortement
« contrarié par l'obstination de la routine. »

Le caractère de Chaptal nous semble peint d'après nature et avec fidélité dans ce passage du discours prononcé sur la tombe de ce savant chimiste, au nom de l'Académie des Sciences, par M. Thenard : « Doué
« d'une ame aimante, d'un caractère doux et facile; mo-
« déré dans ses goûts comme dans ses opinions; plein
« de bienveillance pour tout le monde, d'affectueux
« égards pour ses confrères, de dévouement pour ses
« amis; heureux d'accorder lorsqu'il était au pouvoir,
« et doublant le bienfait en accordant avec grace; mal-
« heureux d'être obligé de refuser et toujours adoucis-
« sant le refus par des paroles qui peignaient la bonté
« de son cœur; possesseur d'une belle fortune qu'il avait
« noblement acquise; comblé d'honneurs et ne laissant
« après que des regrets dans les hauts emplois qu'il
« avait occupés; Chaptal semblait devoir être à l'abri
« des coups du sort. Cependant quelques revers, des
« chagrins qu'il était loin de prévoir et de mériter vin-
« rent obscurcir la fin de sa brillante carrière; mais il
« sut les supporter avec dignité, sans murmure, sans
« exhaler la moindre plainte. C'était une dernière
« épreuve qui devait nous faire connaître toute entière
« l'élévation de son ame. Il se consola dans le sein de

« l'amitié par l'étude et par l'accomplissement de de-
« voirs qui lui étaient imposés ou qu'il s'était créés. Puis
« sentant sa fin s'approcher, trop éclairé pour se mé-
« prendre sur la source du mal dont il était atteint, il
« se résigna comme un sage, fit ses dispositions pour
« quitter un monde où il n'avait plus que quelques
« jours à passer, et mourut, chéri, entouré de sa nom-
« breuse famille, en lui donnant sa bénédiction pour
« dernier adieu. »

Chaptal avait été sénateur sous l'empire. A sa mort il était pair de France, grand-officier de la Légion-d'Honneur. L'un des premiers fondateurs de la Société d'encouragement, il l'avait présidée pendant une longue suite d'années.

Henry (*Noël-Etienne*), né à Beauvais en 1769, est mort à Paris du choléra le 30 juillet 1832, à l'âge de 63 ans.

Henry était directeur de la pharmacie centrale des hôpitaux de Paris depuis l'année 1803. On lui doit un *Manuel d'analyse chimique des eaux minérales*, 1 vol. in-8°; une *Pharmacopée raisonnée*, 2 vol. in-8°, publiée en société avec M. Guibourg; enfin un grand nombre de Mémoires sur des sujets de chimie et de pharmacie, disséminés dans le Journal de pharmacie et d'autres recueils.

Prieur (de la Côte-d'Or), naquit à Auxonne le 22 décembre 1763; il est mort à Dijon en août 1832, à l'âge de 69 ans.

Prieur, membre de la Convention nationale, est une des personnes qui ont le plus contribué à la création de l'École polytechnique et à l'établissement du système décimal des poids et mesures. Les anciennes Annales de chimie renferment plusieurs mémoires de lui relatifs à des phénomènes de coloration. Il a aussi imprimé dans le Journal de l'École polytechnique un mémoire sur le serein et la rosée.

Brué, né le . . . . ., est mort à Sceaux (près Paris) du choléra, à l'âge de 46 ans.

Brué faisait partie de l'expédition de découvertes commandée par le capitaine Baudin. La géographie lui est redevable d'un excellent atlas composé de 65 cartes. Brué avait été l'un des principaux promoteurs du procédé qui consiste à dessiner les cartes géographiques sur le cuivre même. Les amis des sciences espèrent que le grand travail sur l'Amérique dont il s'occupait quand la mort est venu le frapper, ne sera pas perdu pour le public.

Carnot (*Sadi*), né en 1796, à Paris, est mort dans la même ville, du choléra, à la fin d'août, à l'âge de 36 ans.

Sadi Carnot était le fils de l'illustre général. Il avait publié un ouvrage, remarquable par des vues originales, intitulé : *Réflexions sur la puissance motrice du feu et les machines propres à la développer.*

Home (sir Everard), né à Hull en 1756, est mort le 31 août 1832, à l'âge de 76 ans.

Voici les titres de ses principaux ouvrages :

Leçons d'anatomie comparée, en 1814, 2 vol. in-4° ; en 1823 2 vol. in-4° ; en 1828, 2 vol. in-4° ; en tout 6 volumes.

Observations sur le traitement des ulcères des jambes (1797).

Observations sur le cancer (1805).

Observations sur le traitement des rétrécissemens de l'urèthre et de l'œsophage, 3 vol.

La collection des Transactions philosophiques renferme 107 mémoires de sir Everard Home dont il serait trop long de rapporter ici les titres. Nous ne devons pas cependant, d'après la nature de ce journal, négliger de citer les recherches qu'il entreprit, de concert avec Ramsden, afin de déterminer par quel artifice l'œil s'adapte à la vision des objets diversement éloignés.

Everard Home fit ses études médicales sous les yeux de John Hunter son beau-frère. Depuis 1808 il remplissait la charge de chirurgien du roi. Les Anglais le citent comme étant le premier chirurgien *en exercice* qu'on ait créé baronet. Everard Home fut placé en 1821 à la tête de l'hôpital de Chelsea. En 1822 ses confrères l'avaient appelé à la présidence du Collége de chirurgie.

Scarpa (*Antoine*), naquit au commencement de l'année 1748, *à la Motte*, dans le Frioul, de parens pauvres et obscurs. Il est mort le .... 1832, à l'âge de 84 ans, dans sa magnifique maison de campagne de Bonasco, où il avait formé à grands frais une des plus belles

collections connues de tableaux originaux de toutes les écoles.

Scarpa fut envoyé de bonne heure à Padoue par un de ses oncles, curé d'un pauvre village. Morgagni, dont il suivait les cours, ne tarda pas à soupçonner tout ce qu'il y avait d'avenir dans le jeune élève, qui devint bientôt son ami et son collaborateur; à 23 ans il le fit nommer prosecteur de l'Université de Modène. A partir de cette époque les ouvrages de Scarpa se succédèrent presque sans interruption. Voici les titres des principaux :

De structura fenestræ auris, et de tympano secundario, anatomicæ observationes, 1792, in-8°.

Anatomicarum annotationum liber primus de gangliis et plexibus nervorum, 1779, in-8°.

Anatomicarum annotationum liber secundus de organo olfactus præcipuo, deque nervis nasalibus et pari quinto nervorum cerebri, 1785, in-4°.

Anatomicæ disquisitiones de auditu et olfactu, 1790, in-fol.

Tabulæ nevrologicæ ad illustrandam historiam cardiacorum nervorum, noni-nervorum cerebri, glossopharyngei et pharyngei ex octavo cerebri, 1794.

De Penitiori ossium structura commentarius, 1799, in-4°. (La seconde édition est de 1827.)

Saggio di osservazioni e di esperienze sulle principali malattie degli occhi, 1801, in-4°.

Sui piedi torti congeniti, e sulla maniera di correggere questa deformità, 1803.

Sull' anevrisma, Pavie, 1804.

Sulle ernie, Milan, 1809.

Opuscoli di chirurgia, 3 vol., Pavie, 1825 et 1832.

En 1783, l'empereur Joseph II avait appelé Scarpa à la chaire d'anatomie de l'Université de Pavie, où il continua à professer jusqu'en 1804. A cette époque, Scarpa obtint sa retraite, mais Napoléon ayant été à Milan l'année suivante, l'invita à reprendre des cours que la jeunesse suivait avec tant de fruit. Ses émolumens furent aussitôt accrus d'une pension de 5000 fr. sur l'évêché de Ferrare. Les croix de la Légion-d'Honneur et de la Couronne de fer devinrent aussi le prix de son dévouement.

Scarpa ne quitta définitivement les fonctions enseignantes qu'en 1812. Deux ans après, le gouvernement autrichien le nomma directeur de la Faculté de médecine; mais le plan d'études qui avait été imposé à ses collègues lui paraissant défectueux, il en demanda la modification. Il réclama surtout avec force l'enseignement de l'anatomie comparée que Vienne venait de proscrire; il protesta contre l'obligation imposée au professeur de zoologie d'enseigner en même temps la minéralogie. Ces judicieuses observations n'ayant pas été écoutées, Scarpa donna sa démission. Il n'a plus rempli depuis lors aucune fonction publique.

Hall (sir James), né à .... en Écosse, mort le .... 1832.

Sir James Hall est principalement connu par la part active qu'il prit il y a quelques années avec Playfair, son ami, à la vive discussion qui s'éleva en Ecosse entre les

géologues plutonistes et les géologues neptuniens. La science lui fut redevable à cette occasion des plus intéressantes expériences sur les modifications que de fortes pressions apportent dans les effets ordinaires de la chaleur. Il prouva, par exemple, que sous l'action d'une forte pression, le carbonate de chaux ordinaire peut être fondu sans que le gaz acide carbonique s'en dégage, et qu'il sort de cette épreuve avec la texture cristalline du marbre.

Les géologues pourront encore lire avec fruit, dans le tome VII des Transactions de la Société royale d'Édimbourg, deux intéressans mémoires de sir James Hall sur les révolutions géologiques de la surface de la terre.

Sir James Hall a publié un ouvrage sur l'origine de l'architecture gothique qui doit être principalement considéré comme une œuvre d'imagination. Son fils aîné, le capitaine Basil Hall, l'un des officiers les plus distingués de la marine anglaise, est connu dans le monde littéraire par son voyage de l'*Alceste*, par deux ouvrages sur l'Amérique du Sud et sur les États-Unis, et par divers mémoires scientifiques insérés dans les recueils anglais.

Xavier, baron de ZACH, naquit à Pest en Hongrie le 24 juin 1754. Il est mort à Paris, du choléra, le 3 septembre 1832, à l'âge de 78 ans.

Les principaux ouvrages de Zach sont :

Tables du soleil et catalogue des 381 *étoiles*, 1 vol. in-4°, 1792, Gotha.

Correspondance mensuelle pour les progrès de l'as-

tronomie et de la géographie, de 1800 à 1814 (en allemand).

Correspondance astronomique, géographique, hydrographique et statistique (en français), publiée à Gênes.

Tables d'aberration et de nutation, 2 vol. in-8°, 1806, Gotha.

Tables abrégées et portatives du soleil, 1 vol. in-8°, 1809, Florence.

Tables abrégées et portatives de la lune, 1 vol. in-8°, 1809, Florence.

L'attraction des montagnes, 2 vol. in-8°, 1814, Avignon ; et un grand nombre de mémoires dans les collections académiques.

En 1786, Zach s'était rendu à Gotha où le duc régnant le chargea de diriger la construction d'un observatoire devenu célèbre depuis sous le nom de Seeberg. C'est dans cet établissement que se sont formés plusieurs des astronomes qui font maintenant la gloire scientifique de l'Allemagne. En général on peut dire que Zach a encore plus contribué à l'avancement de l'astronomie par son zèle, par sa correspondance, par les encouragemens qu'il accordait avec empressement aux jeunes gens dépourvus de fortune, que par ses propres travaux. L'ouvrage sur l'attraction des montagnes n'est certainement pas sans mérite ; mais tout bien examiné, on ne peut y trouver, quoiqu'en dise l'auteur, une détermination incontestable de la déviation produite par l'action locale du mont Mimet.

Zach a habité le midi de la France ou l'Italie pendant

un grand nombre d'années avec la duchesse douairière de Saxe-Gotha. La nécessité de se faire traiter de la pierre l'avait ramené à Paris, où M. Civiale le débarrassa, par sa méthode, de cette affreuse maladie, avec une habileté que Zach se plaisait à proclamer à toute occasion.

Alexandre Barry, né à ....., mort à Londres en 1832.

Barry, professeur de chimie à Londres à l'hôpital de Guy, est une victime de la science ; sa mort a été occasionnée par l'explosion d'un vase dans lequel, pour les soumettre à quelques épreuves, il avait renfermé des gaz très condensés.

Barry avait publié en 1831, dans les Transactions philosophiques, un *Mémoire sur l'action chimique de l'électricité atmosphérique.*

Delpech, naquit à Toulouse en 1775. Il est mort à Montpellier, assassiné dans son cabriolet, le 29 octobre 1832.

Les principaux ouvrages de Delpech sont :

Précis élémentaires des maladies réputées chirurgicales, 3 vol. in-8°, 1816.

Chirurgie clinique de Montpellier, 2 vol. in-4°, 1823.

De l'orthomorphie par rapport à l'espèce humaine, 2 vol. in-8°, 1828.

Mémoire des hôpitaux du Midi et de la clinique de Montpellier, 2 vol. in-4°, 1829.

Un travail de MM. Delpech et Coste sur l'évolution

des embryons, a obtenu en 1832 une médaille de l'Académie des Sciences.

Delpech était praticien très habile et professeur distingué. Sa mort a été un sujet de deuil général dans la ville de Montpellier.

Oriani (*Barnabé*), naquit le 15 avril 1753 à Garegnano, près de Milan; son père était un pauvre jardinier. Oriani, parvenu au faîte de la fortune et des honneurs, est mort dans le mois de novembre 1832 à 79 ans.

Oriani a contribué pendant de longues années à la publication des excellentes *Ephémérides de Milan*. Comme astronome-praticien attaché à l'observatoire de Bréra, on lui doit de précieuses suites d'observations de déclinaisons d'étoiles faites au cercle répétiteur, et surtout un bon nombre de déterminations solsticiales. Associé à Reggio et à Césaris, il couvrit la Lombardie d'un réseau de triangles destiné à servir de base à la carte du pays. Oriani donna en 1783 des *Tables d'Uranus*; en 1798 une *Théorie de Mercure*. Ses *Elémens de trigonométrie sphéroïdique*, publiés en 1806, sont un ouvrage fort distingué.

Oriani, pendant la courte durée du royaume d'Italie, fut de la part de Napoléon l'objet de prévenances toutes particulières. Le futur biographe du savant astronome n'oubliera certainement pas de signaler la singulière persistance que mettait le souverain à offrir sans cesse des évêchés ou autres emplois honorifiques et lucratifs à son protégé, et la persistance non moins grande avec laquelle celui-ci refusait de sortir de la carrière scienti-

fique. Dans cette lutte, qui ne fut pas moins exceptionnelle d'un côté que de l'autre, Oriani finit par être vaincu, mais à demi seulement, car s'il accepta une forte pension, le titre de comte, la place de sénateur du royaume lombard, les décorations de la Légion-d'Honneur et celle de la Couronne de fer, c'est que toutes ces richesses, c'est que tous ces honneurs ne l'empêchaient pas d'observer à midi la hauteur méridienne du soleil, de chercher le soir des traces de la parallaxe annuelle des étoiles dans des mesures de déclinaison, et de consacrer le reste de la journée à des spéculations mathématiques.

Leslie (*John*), né à .... en 1766, est mort à Coates, comté de Fife (Ecosse), le 3 novembre 1832, à l'âge de 66 ans.

Les ouvrages de Leslie sont :

An experimental inquiry into the nature an propagation of heath, un fort vol. in-8°, Edimburgh, 1804.

Elemens of geometry, geometrical analysis and plane trigonometry, in-8°, 1809.

Short account of experiments and instruments depending on the relations of air to heat and moisture, 1 vol. in-8°, 1813.

The phylosophy of arithmetic, in-8°, 1817.

Elements of natural philosophy, premier volume in-8°, 1823 (la seconde édition, considérablement augmentée, est de 1829).

Leslie a rédigé plusieurs importans articles pour les supplémens de l'Encyclopédie britannique. Celui de ses écrits qui a fait le plus de bruit est son mémoire sur la

Congélation artificielle; mais les vrais savans attachent un plus grand prix aux expériences insérées dans le Traité de 1804, concernant l'influence que la nature, l'état physique et l'inclinaison des surfaces exercent sur l'intensité du rayonnement de la chaleur.

Leslie, dans sa première jeunesse, travaillait de ses mains, comme terrassier, dans l'un des canaux qu'on exécutait alors en Ecosse. Il est mort professeur de physique de l'Université d'Edimbourg, et membre de la plupart des Académies de l'Europe. Il a été un éclatant et nouvel exemple de tout ce que les jeunes gens, quelle que soit la situation dans laquelle le sort les ait fait naître, peuvent attendre de la persévérance et du travail.

Spurzheim (*Gaspard*), né à Longvich, près Trèves, le 31 décembre 1776, mort à Boston (Amérique) le 10 novembre 1832, à l'âge de 56 ans.

Spurzheim fut le collaborateur du célèbre docteur Gall pour la publication de l'ouvrage intitulé : *Anatomie et physiologie du système nerveux en général et du cerveau en particulier*. Son *Traité sur la folie* parut à Londres pour la première fois en 1817. On a aussi de lui des *Vues sur les principes élémentaires de l'éducation* et un *Essai philosophique sur la nature morale et intellectuelle de l'homme*.

Rosily-Mesros, né à Brest le 13 janvier 1748, mort à Paris le 13 novembre 1832, à l'âge de 84 ans.

Rosily était vice-amiral, membre du Bureau des Longitudes et membre honoraire de l'Académie des Sciences. Le *Supplément au Neptune Oriental*, dont la marine

lui est redevable, contient le fruit d'un travail de sept années. C'est sur sa proposition que le gouvernement fit commencer en 1816 la reconnaissance des côtes de France sous la direction de M. Beautemps-Beaupré. Rosily commandait à Cadix, en 1808, cinq vaisseaux français échappés au désastre de Trafalgar, lorsque les Espagnols s'insurgèrent. Ces cinq vaisseaux tombèrent au pouvoir des ennemis le 14 juin, mais ce fut après avoir essuyé pendant trois jours consécutifs le feu des nombreuses batteries de terre et de mer dont ils étaient entourés; ce fut après leur avoir riposté avec un courage auquel la population toute entière de Cadix rendit un hommage éclatant.

Rudolphi, né à Stockholm le 14 juillet 1771, est mort à Berlin le 29 novembre 1832, à l'âge de 61 ans.

Un de ses principaux ouvrages est l'*Histoire des vers intestinaux* en 3 volumes. Rudolphi était professeur de médecine à l'Université de Berlin et directeur de son Muséum anatomique. Son *Traité sur l'anatomie végétale*, publié en 1807, est estimé des botanistes.

Groombridge (*Stephen*), né en....., est mort à Londres en 1832.

Groombridge avait publié dans les Transactions philosophiques, en 1810 et en 1814, deux intéressans mémoires sur les réfractions atmosphériques, ayant pour base l'ensemble des observations faites à Blackheath, près de Londres, avec un cercle entier de quatre pieds de diamètre. Groombridge était un marchand de draps de la cité. Quoique l'astronomie-pratique ne fût pour

lui qu'un objet de délassement, ses déterminations des distances polaires des étoiles sont fort estimées. Le gouvernement anglais vient de les faire réduire et publier à ses frais.

Nestler, né à....., en 1778, est mort à Strasbourg le 2 octobre 1832, à l'âge de 54 ans.

Nestler professait la botanique à Strasbourg. Ses ouvrages sont une monographie des pontentilles et un travail sur les cryptogames des Vosges. Il s'occupait d'une flore complète de l'Alsace, lorsqu'une maladie cruelle est venue l'enlever à la science.

Harberle, né....., est mort assassiné à Pesth, en 1832.

Harberle, professeur de botanique et directeur du jardin de Pesth, s'était fait connaître par des commentaires sur la partie botanique de l'iconographie de l'histoire naturelle de Bertuch.

Programme *du prix proposé par la classe des Sciences mathématiques et physiques de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, à la séance publique du 23 décembre* 1832 (10 janvier 1833).

Les expériences de MM. Gay-Lussac et Thenard sur la manière dont le potassium se comporte dans le gaz ammoniaque, ont fait connaître un composé d'une na-

ture particulière auquel ces savans ont donné le nom d'*azoture ammoniacal de potassium*. Quoique ce nom exprime un mode de combinaison particulier, néanmoins les expériences des chimistes français ne déterminent pas avec une exactitude suffisante la composition élémentaire de cette substance, d'autant plus que ces expériences, répétées par H. Davy, ont fourni des résultats différens. On demande donc des expériences faites avec toute la précision que comporte l'état actuel de la science, sur la composition de l'*azoture ammoniacal du potassium*. Ces expériences seront précédées d'un exposé de celles de MM. Gay-Lussac et Thenard, et de celles de H. Davy. On aura aussi égard à ce qui est dit sur ce sujet dans le 2e volume de l'édition française du *Traité de Chimie* de M. Berzélius.

L'auteur du mémoire de concours tâchera, après avoir déterminé avec précision la composition élémentaire de la substance dont il s'agit, d'appuyer sur des expériences le mode de combinaison qu'il croira pouvoir admettre avec le plus de vraisemblance pour exprimer la nature de la substance analysée.

Les pièces de concours peuvent être écrites en langue russe, allemande, française ou latine, et adressées par les auteurs anonymes au secrétaire perpétuel de l'Académie avant le 1er août 1834. Le prix de 100 ducats de Hollande sera décerné dans la séance publique qui aura lieu le 29 décembre de la même année. La pièce qui aura remporté le prix sera imprimée aux frais de l'Académie.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	744,78	+ 2,7	98	746,08	+ 5,7	88	747,74	+ 5,7	88	751,86	+ 3,5	94	+ 5,7	+ 2,7	Nuageux, brouillard.	O.
2	745,05	+ 1,5	100	739,70	+ 5,0	100	735,44	+ 8,7	100	735,52	+10,2	100	+10,2	+ 1,2	Pluie.	S. très fort.
3	739,58	+ 7,2	84	741,50	+ 9,8	76	743,40	+10,6	64	748,16	+ 8,2	85	+10,6	+ 5,2	Très-nuageux.	O.
4	752,70	+ 7,3	100	753,70	+11,0	100	755,27	+11,3	99	758,44	+10,0	100	+11,2	+ 7,0	Couvert, brouillard.	O.
5	760,14	+ 9,5	96	759,80	+12,2	88	759,65	+11,5	84	759,70	+ 7,5	100	+12,2	+ 7,5	Couvert; brouillard.	S. O.
6	761,25	+ 8,0	100	760,73	+11,0	95	758,95	+11,5	70	757,28	+ 7,8	86	+11,5	+ 7,0	Couvert, brouillard.	S.
7	756,54	+ 7,2	100	757,56	+11,2	89	758,60	+10,5	93	759,76	+ 5,2	100	+11,2	+ 5,2	Pluie fine.	O.
8	757,14	+ 6,1	98	756,54	+10,5	90	755,90	+10,0	99	754,97	+ 8,8	100	+10,5	+ 5,5	Nuageux, brouillard.	S. S. O.
9	751,82	+ 8,0	85	752,37	+ 9,2	95	752,12	+ 9,2	100	753,92	+ 9,0	100	+ 9,2	+ 7,0	Pluie, brouillard.	S.
10	752,57	+ 7,8	98	750,45	+ 9,3	100	749,07	+10,3	99	747,30	+10,0	100	+10,3	+ 6,5	Pluie continuelle.	S.
11	749,60	+10,2	98	749,50	+11,2	88	747,92	+10,1	87	747,43	+ 8,0	84	+11,2	+ 8,0	Couvert, brouillard.	S. O.
12	754,20	+ 7,8	92	754,10	+11,3	80	752,87	+10,8	83	749,00	+ 8,3	90	+11,3	+ 5,5	Couvert.	S. O.
13	749,70	+ 9,2	79	750,80	+12,1	78	750,04	+12,7	79	749,50	+ 7,5	98	+12,7	+ 7,5	Couvert.	S. O.
14	749,95	+ 6,3	84	750,72	+ 8,0	82	751,94	+ 8,9	72	746,99	+ 6,5	100	+ 8,9	+ 5,3	Nuageux.	S. O.
15	742,63	+ 7,0	79	744,34	+ 8,5	65	744,73	+ 4,5	88	745,33	+ 3,7	90	+ 8,5	+ 3,7	Nuageux.	O.
16	748,66	+ 2,8	93	750,55	+ 5,3	77	751,80	+ 6,3	56	754,40	+ 2,5	80	+ 6,3	+ 2,0	Beau.	N. O.
17	754,50	+ 3,0	88	753,85	+ 6,1	80	752,45	+ 5,7	80	750,60	+ 2,5	100	+ 6,1	— 0,4	Couvert, brouillard.	S.
18	749,25	+ 6,3	95	749,93	+ 9,4	80	750,20	+ 8,3	70	752,42	+ 4,8	89	+ 9,4	+ 4,3	Nuageux.	O.
19	756,30	+ 5,0	93	756,74	+ 8,7	70	756,77	+ 7,6	64	755,40	+ 5,5	90	+ 8,7	+ 2,2	Nuageux.	O.
20	746,05	+ 7,3	90	746,30	+ 9,3	70	746,48	+ 8,8	59	748,00	+ 5,5	90	+ 9,2	+ 5,5	Nuageux.	O. S. O.
21	747,38	+ 4,5	99	748,72	+ 7,2	92	751,21	+ 6,5	84	755,26	+ 2,7	94	+ 7,2	+ 2,7	Couvert	O.
22	756,64	+ 4,3	93	756,30	+ 5,8	90	755,40	+ 6,0	84	754,55	+ 4,8	90	+ 6,0	+ 4,0	Couvert.	E. N. E.
23	752,58	+ 4,5	88	752,30	+ 6,5	84	751,40	+ 6,7	76	750,32	+ 4,7	92	+ 6,7	+ 3,5	Couvert brouillard.	N.
24	746,86	+ 6,3	100	745,25	+ 9,8	95	744,30	+ 9,5	100	743,62	+ 8,8	100	+ 9,8	+ 4,8	Pluie, brouillard.	S. E.
25	751,22	+ 6,7	90	751,20	+ 7,7	80	750,14	+ 9,0	75	748,45	+ 7,0	100	+ 9,0	+ 5,2	Pluie fine.	S. O.
26	746,33	+ 8,5	95	744,36	+13,5	66	742,88	+12,4	65	742,43	+ 6,5	92	+13,5	+ 6,5	Nuageux, brouillard.	S.
27	740,00	+ 7,2	90	740,13	+ 9,2	80	739,93	+ 8,5	89	742,48	+ 5,5	95	+ 9,2	+ 5,0	Nuageux.	S.
28	744,26	+ 6,8	95	741,86	+ 8,1	90	738,46	+ 6,5	95	736,80	+ 6,5	94	+ 8,1	+ 4,0	Couvert, brouillard.	S.
1	752,16	+ 6,5	96	751,84	+ 9,5	92	751,61	+ 9,9	90	752,69	+ 8,0	96	+10,3	+ 5,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	750,08	+ 6,5	89	750,68	+ 9,0	77	750,52	+ 8,4	74	749,91	+ 5,5	91	+ 9,2	+ 4,4	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 9,700
3	748,16	+ 6,1	92	747,51	+ 8,5	85	746,71	+ 8,1	84	746,74	+ 5,8	95	+ 8,7	+ 4,5	Moyennes du 21 au 28.	Terrasse, 6,925
	750,27	+ 6,4	92	750,19	+ 9,0	85	749,82	+ 8,9	82	750,00	+ 6,5	94	+ 9,4	+ 4,7	Moyennes du mois.	+ 7,1.

Mémoire *pour servir à l'Histoire des Assolemens*;

Par M. Macaire.

De toutes les nombreuses améliorations dont s'est enrichie l'agriculture pendant le commencement de ce siècle, une des plus importantes, sans doute, a été la diffusion de la théorie et de la pratique des assolemens. On sait qu'on appelle ainsi une certaine rotation de récoltes réglée d'avance, dans laquelle on évite la répétion trop rapprochée des mêmes plantes dans le même terrain. Au reste, si la théorie en est nouvelle, la pratique en est aussi ancienne que l'agriculture. En effet, dès long-temps l'on s'était aperçu que le grand objet de la culture, la production du blé, était plus considérable, malgré le temps perdu, lorsqu'au lieu d'ensemencer le champ chaque année, on laissait, comme on disait, la terre se reposer par une année de jachère. Mais comme, quelque infatigable que fût le travail du laboureur pendant cet intervalle de repos, il ne pouvait empêcher le sol de se couvrir d'herbes de toute nature, il résultait que la jachère n'est après tout qu'un assolement de blé et d'herbes adventices. Le progrès de la science a donc été de substituer des plantes utiles à ces végétaux, sans autre usage que quelquefois une maigre pâture, et de montrer que c'est la variété des cultures et non le repos, qui est impossible, qui entretient la fécondité du sol. Mais comment s'opère cet effet si remarquable? Les idées ne sont pas encore entièrement fixées sur cette question. Quelques agronomes, frappés de la nécessité

de nettoyer les champs des mauvaises herbes, et ayant remarqué ce bon effet, notablement produit par les feuilles larges et nombreuses des plantes légumineuses, ordinairement nommées fourragères, comme le trèfle, la luzerne, ont vu dans ce nettoiement du sol tout l'effet des assolemens. Mais, comme le remarque M. De Candolle, ils ont oublié ce que tout jardinier sait fort bien, c'est qu'un arbre fruitier, s'il vient à mourir, ne peut être remplacé par un autre de même espèce à moins de changer le terrain; et c'est l'oubli de cette nécessité de varier la culture, qui tapisse tant de murs de nos jardins d'arbres faibles et sans rapport. Ce n'est sûrement pas ici l'influence des mauvaises herbes, que le jardinier a toujours soin d'enterrer en sarclant ses arbres. D'autres ont imaginé que les plantes absorbaient des sucs différens dans le même sol, et qu'ainsi un terrain épuisé par une culture pouvait être encore riche pour une autre classe de végétaux. Mais cette supposition est contraire au fait bien connu des physiologistes, c'est que les plantes absorbent par leurs racines toute substance soluble que leur présente le sol, sans avoir le pouvoir d'éliminer ce qui pourrait leur être nuisible, et on les voit se gorger, pourvu qu'elles soient solubles, des substances vénéneuses les plus contraires à leur organisation. L'on a dit que les bons effets de l'assolement tenaient à la différence de longueur des racines des diverses plantes qui se succédaient, ce qui leur permettait d'épuiser tour à tour les diverses couches du même terrain; mais il faut se rappeler que lors de la germination des graines, toutes les racines se trouvent dans les mêmes couches du sol, et par conséquent, d'après cette opinion, seraient toujours en premier lieu

dans des couches épuisées. D'ailleurs l'opération même de la culture, le labourage, retourne et mêle les diverses couches du sol, et l'on sait aussi que les plantes de même famille, telles que le trèfle et la luzerne, ne réussissent point l'une après l'autre, quoique leurs racines soient très différentes en longueur. Sans m'arrêter à une autre hypothèse qui fait dépendre le succès d'une nouvelle culture des débris végétaux laissés par la précédente, ce qui devrait rendre le changement des plantes plutôt nuisible qu'utile puisque ces débris existant toujours, ceux qui seraient de même nature que le végétal qu'ils sont supposés nourrir devraient être plus aisément assimilés, je passe à la théorie des assolemens qui est due à M. De Candolle. Quelques faits déjà consignés par ce savant naturaliste dans la Flore française semblent avoir été la première occasion de porter sa pensée sur ce sujet important; il s'exprime ainsi p. 167: « M. Brugmans ayant mis des plantes dans du sable sec, a vu des gouttelettes d'eau suinter de l'extrémité des radicules. » Et plus loin, p. 191 : « Enfin, les racines présentent elles-mêmes dans quelques plantes des sécrétions particulières; c'est ce qu'on observe dans le carduus arvensis, l'inula helenium, le scabiosa arvensis, plusieurs euphorbes et plusieurs chicoracées.... Il semble que ces sécrétions des racines ne soient autre chose que les parties des sucs propres qui, n'ayant pas servi à la nutrition, sont rejetées en dehors lorsqu'elles arrivent à la partie inférieure des vaisseaux. Peut-être ce phénomène, assez difficile à voir, est-il commun à un grand nombre de plantes. MM. Plenck et Humboldt ont eu l'idée ingénieuse de chercher dans ce fait la cause de cer-

taines habitudes des plantes. Ainsi, l'on sait que le charbon nuit à l'avoine, l'euphorbe et la scabieuse au lin, l'inule aulnée à la carotte, l'érigeron âcre et l'ivraie au froment, etc. Peut-être les racines de ces plantes suintent-elles des matières nuisibles à la végétation des autres. Au contraire, si la salicaire croît volontiers près du saule, l'orobanche rameuse près du chanvre, n'est-ce pas que les sécrétions des racines de ces plantes sont utiles à la végétation des autres ? »

Étendant plus tard ces idées et les appliquant à la théorie des assolemens, soit dans ses cours publics, soit dans un livre encore inédit, sa Physiologie végétale, dont il a bien voulu me communiquer ce qui a trait à ce sujet, M. De Candolle admet que toutes les plantes, en pompant tout ce qui se présente de soluble à leurs racines, ne peuvent manquer de pomper aussi des particules qui ne peuvent servir à leur nourriture. Ainsi, lorsque la sève a été entraînée par la circulation dans tout le végétal, élaborée et privée d'une grande quantité d'eau par les feuilles, puis en redescendant a fourni aux organes tout l'aliment qu'elle contenait, il doit se trouver un résidu de particules qui ne peuvent s'assimiler au végétal, étant impropres à sa nourriture. Ces particules, après avoir traversé tout le système sans altération, M. De Candolle admet qu'elles retournent au sol par les racines, et le rendent ainsi moins propre à nourrir une seconde récolte de la même famille de végétaux, en accumulant des substances solubles qui ne peuvent s'assimiler, à peu près, remarque-t-il, comme on ne pourrait nourrir un animal quelconque de ses propres excrémens. De plus, il doit arriver aussi que

l'action même des organes d'un végétal convertisse les particules ingérées en substances délétères pour la plante même qui les produit ou pour d'autres, et qu'une portion de ce poison soit aussi rejetée par les racines. Quelques expériences que j'ai eu l'honneur précédemment de communiquer à la Société, ont montré qu'en effet les végétaux peuvent souffrir de l'absorption des poisons qu'ils fournissent eux-mêmes. L'allongement continuel des racines rend l'effet fâcheux, nul pour la même génération de plantes; c'est la suivante de la même espèce qui en souffrirait, tandis qu'il est possible d'imaginer qu'au contraire ces mêmes excrémens pourront fournir une pâture saine et abondante à un autre ordre de végétaux. Les exemples tirés du règne animal s'offrent encore ici avec une force d'analogie remarquable. Il manquait peut-être encore à cette théorie si ingénieuse, et qui rendait si bien raison de la plupart des faits observés, d'être confirmée plus clairement par les résultats d'expériences directes, et sur l'invitation de M. De Candolle j'essayai de les obtenir. La chose n'était pas trop facile néanmoins, et mes premières tentatives furent infructueuses. Je cherchai d'abord à obtenir directement des plantes déracinées leur exsudation supposée, mais à l'exception de quelques cas assez douteux, il me fut impossible d'en recueillir jamais aucune quantité appréciable, et la rapidité avec laquelle les plantes souffrent dans cet état ôtait toute chance de réussir par ce moyen. Je tentai ensuite de semer des graines dans des substances purement minérales, comme du sable siliceux pur, du verre pilé, etc., ou bien sur des éponges bien lavées, du linge blanc, etc.; mais quoiqu'elles

germassent bien, les plantes n'y eurent jamais qu'une existence précaire et peu durable, et lorsque par le traitement des sols je cherchai à recueillir leurs exsudations, je trouvai que la décomposition des débris des graines donnait à tous le même caractère, et qu'on obtenait ainsi toujours une sorte de substance végéto-animale dont il n'était pas possible de se dissimuler la provenance, et qui masquait entièrement les résultats de l'exsudation proprement dite, si elle avait pu avoir lieu d'ailleurs dans des plantes qui prenaient si peu de développement. Enfin, pour dernière ressource, j'essayai de faire vivre dans de l'eau de pluie, que je m'assurai par les réactifs ordinaires être parfaitement pure, et qui ne laissait aucun résidu à l'évaporation, des plantes toutes développées et pourvues de toutes leurs racines qui étaient enlevées de terre avec le plus grand soin. Je les lavais minutieusement dans l'eau de pluie pour enlever tout le terreau, et lorsqu'elles étaient entièrement nettes de toute impureté, elles étaient essuyées et placées dans des fioles avec une certaine quantité d'eau pure. Je vis bientôt qu'elles y vivaient très bien, développaient leurs feuilles, épanouissaient leurs fleurs, et, après quelque temps, donnaient par l'évaporation de l'eau dans laquelle avaient plongé leurs racines, et par les réactifs, des marques évidentes d'une exsudation par celles-ci. Le temps m'a manqué pour étudier un grand nombre de familles, et ce n'est guère qu'une sorte de préface à un travail plus complet que je suis en état de présenter en ce moment à la Société. J'ai vu le phénomène se répéter cependant pour un assez grand nombre de végétaux, pour pouvoir le regarder, avec l'auteur de

la théorie des assolemens dont il est la base, comme à peu près général, au moins pour tous les végétaux phanérogames.

Des plantes vigoureuses de chondrille (*chondrilla muralis*) mises avec leurs racines nettoyées, comme je l'ai dit, dans de l'eau de pluie filtrée, y végètent très bien et épanouissent leurs fleurs. On les jette toutes fleuries et les change tous les deux jours pour éviter qu'elles aient même le temps de souffrir du changement de régime. Après huit jours, l'eau a pris une teinte jaune et une odeur prononcée assez analogue à celle de l'opium, une saveur amère un peu vireuse; elle précipite en brun floconneux la dissolution du sous-acétate et acétate neutre de plomb, trouble une solution de gélatine, etc., et par l'évaporation lente laisse un résidu d'un brun rougeâtre, que j'examinerai plus tard, et qui ne permet pas de douter que l'eau ne contînt une quantité notable d'une substance quelconque. Pour m'assurer si cette substance était ou non le produit de la végétation des racines, j'ai mis tremper pendant le même temps, d'un côté, des racines seules de chondrille, de l'autre, dans un flacon différent, les tiges seules coupées de la même plante. Elles se sont bien conservées fraîches et en fleur; mais l'eau ne s'est chargée d'aucune couleur notable, n'avait point de saveur, nulle odeur opiacée, ne précipitait pas l'acétate de plomb, et ne contenait presque rien en solution. Il me fut donc démontré que le produit obtenu de la plante entière était bien le résultat d'une exsudation des racines, qui n'avait lieu qu'autant que la végétation suivait son cours naturel. Les mêmes expériences répétées sur plusieurs autres plantes ont

donné des résultats analogues, comme on le verra lorsque je parlerai des produits du petit nombre de familles que j'ai eu le temps d'examiner. Une fois assuré que les plantes rejetaient par leurs racines les parties impropres à leur alimentation, j'ai dû rechercher à quelle époque de la journée le phénomène avait lieu. Pour cela, j'ai mis tremper dans l'eau de pluie une plante enracinée vigoureuse de haricot (*phaseolus vulgaris*) pendant le jour; le soir la même plante était enlevée, lavée soigneusement, essuyée et replacée dans un autre flacon plein d'eau de pluie; l'expérience dura huit jours, la plante continuant à végéter vigoureusement. Les deux liqueurs examinées, je trouvai dans toutes les deux des marques évidentes de l'excrétion des racines; mais l'eau dans laquelle la plante avait végété la nuit en contenait une quantité notablement plus considérable. Toutes deux étaient claires et transparentes; l'expérience, répétée nombre de fois sur des plantes de nature différente, a toujours donné des résultats analogues. Je me suis assuré qu'en faisant de jour une nuit artificielle pour les plantes, on augmentait à l'instant beaucoup l'excrétion des racines; mais dans toutes les plantes que j'ai essayées, j'ai toujours trouvé qu'elle avait aussi lieu en petite quantité pendant le jour. Comme il est bien connu que c'est de jour que l'action de la lumière fait absorber par les racines des plantes le liquide qui contient leur nourriture, il était assez naturel de penser que ce serait surtout pendant la nuit, où cette absorption cesse, que l'excrétion aurait lieu.

Il était probable que les plantes pourraient se servir de leurs racines pour se débarrasser des substances nui-

sibles à leur végétation qu'elles auraient ingérées. Pour m'assurer s'il en était ainsi, et en même temps comme le résultat était un nouveau moyen de vérifier l'existence d'une excrétion par les racines, je fis les expériences suivantes : des plantes de mercuriale (*mercurialis annua*) bien enracinées et lavées avec précaution dans l'eau distillée, furent placées de manière à ce qu'une partie de leurs racines plongeassent dans une solution légère d'acétate de plomb, et l'autre partie dans de l'eau pure. Elles végétèrent assez bien pendant quelques jours; après quoi l'eau pure essayée précipita notablement en noir l'hydrosulfate d'ammoniaque, et par conséquent avait reçu une certaine quantité de sel de plomb rejeté par les racines qui y trempaient. Des seneçons (*senecio vulgaris*), des choux et d'autres plantes placées de la même manière donnent le même résultat.

Des plantes mises dans une légère solution d'acétate de plomb y ont vécu assez bien pendant deux jours, après quoi on les en a retirées. Leurs racines ont été lavées avec beaucoup d'eau distillée, essuyées soigneusement, lavées de nouveau dans de l'eau distillée qui ne précipitait point l'hydrosulfate, après quoi on les mit végéter dans un flacon d'eau de pluie; après deux jours les réactifs démontrèrent dans l'eau une petite quantité d'acétate de plomb.

Les mêmes expériences furent faites avec de l'eau de chaux qui, n'étant pas si nuisible à la végétation que l'acétate de plomb, était préférable pour l'objet recherché. Lorsque les racines trempèrent partie dans l'eau de chaux, partie dans l'eau pure, les plantes vécurent très bien, et l'eau pure blanchit notablement l'oxalate d'am-

moniaque qui y démontrait la présence de la chaux. De même une plante qui avait vécu dans l'eau de chaux, lavée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipitât point l'oxalate d'ammoniaque, puis transportée dans de l'eau pure, y dégorgeait après quelque temps une quantité notable de chaux qu'y démontraient les réactifs.

Je répétai les mêmes essais avec une solution légère de sel marin, et le nitrate d'argent démontra de même que le sel ingéré dans la plante par l'absorption en était en partie rejeté par les mêmes racines qui l'avaient imprudemment admis. En parlant à M. De Candolle de ces résultats, il me raconta un fait curieux qu'il avait recueilli lui-même. Les plantes qu'on cultive près de la mer pour en retirer de la soude viennent quelquefois très bien à une grande distance de l'Océan, pourvu qu'elles soient placées sous l'influence des vents de mer, qui, comme on sait, transportent fort loin les particules d'eau salée dont ils se chargent. M. De Candolle s'est assuré que les terrains dans lesquels des végétaux à soude ainsi placés avaient vécu contenaient plus de sel que les sols voisins, de sorte qu'au lieu d'en prendre à la terre, ces plantes paraissent lui en avoir fourni par l'exsudation de leurs racines. En réfléchissant à cette expérience, j'imaginai que je pourrais la faire en petit moi-même avec des plantes ordinaires, et je mis tremper par leurs racines dans de l'eau de pluie des plantes de seneçon, de laitron (*sonchus oleraceus*), de mercuriale, etc., et j'essayai d'en arroser les feuilles avec une solution de sel marin. Ma solution trop concentrée agissant notablement sur les feuilles, je l'étendis d'eau et en touchai avec un pinceau la partie inférieure des feuilles et les

tiges ; j'y trempai même toute la partie verte du végétal sans jamais que les réactifs m'aient indiqué aucune trace de sel rejeté par les racines, quoique les plantes aient bien végété. Il faut, ou bien que des solutions de sel ne puissent imiter le procédé de la nature, ou bien peut-être que les seuls végétaux à soude aient le pouvoir d'absorber par leurs feuilles le sel marin et d'en rejeter une partie par leurs racines. J'aimerais bien pouvoir refaire mon expérience sur un mesembryantemum ou un salsola.

Il n'est donc pas douteux que les racines aient le pouvoir de rejeter par leurs racines les sels solubles nuisibles à la végétation qui peuvent se rencontrer dans l'eau qu'elles absorbent ; mais peu de ces sels paraissent dans les résidus que j'obtiens dans mes propres expériences, parce que les plantes ne puisant que de l'eau pure et de l'acide carbonique, ne peuvent rejeter par leurs racines que la petite quantité de sels qu'elles se trouvaient contenir au moment où on les a arrachées du sol. Je ne puis guère recueillir que le résultat de l'action de leurs propres organes sur l'aliment et non les corps étrangers qui ne font que traverser le système végétal sans se décomposer. Je vais maintenant entrer dans quelques détails sur le petit nombre de familles que j'ai examinées ; chacune d'elles a donné des résultats fort analogues dans les divers individus ou genres mis en expérience ; mais malheureusement le nombre en est fort petit.

Légumineuses.

Les seules plantes de cette famille examinées sont les

haricots, les pois et les fèves des espèces généralement cultivées dans ce pays. Ces plantes vivent et se développent très bien dans l'eau de pluie. Après qu'elles y ont végété quelque temps, la liqueur examinée n'a pas de saveur bien sensible, une odeur légèrement herbacée; elle est claire et presque sans couleur pour le haricot, plus jaunâtre pour le pois et la fève; elle précipite l'acétate de plomb, et l'acide nitrique redissout le précipité sans effervescence (gomme); le nitrate d'argent donne un léger précipité soluble dans les acides (acide carbonique); l'oxalate d'ammoniaque la trouble; les autres réactifs n'y occasionnent aucun changement. Evaporée lentement on obtient un résidu jaunâtre ou brunâtre plus ou moins abondant, selon la plante mise en expérience, dans cet ordre, en allant en augmentant : haricots, pois, fèves. Ces résidus, au reste, sont semblables entre eux; l'éther en dissout un peu de substance grasse; l'alcool rien, et il reste une matière très analogue à la gomme et un peu de carbonate de chaux.

Dans le cours des expériences sur ces plantes, je m'aperçus que lorsque l'eau dans laquelle elles avaient vécu était chargée de beaucoup de la matière excrémentitielle, les nouvelles plantes de même espèce qu'on y mettait s'y flétrissaient assez vite et n'y vivaient pas bien. Pour m'assurer si ce résultat venait du manque d'acide carbonique, quoiqu'elles pussent le puiser dans l'air, ou de l'effet de la matière excrétée elle-même, que ces plantes répugnaient à absorber, je remplaçai les légumineuses par des plantes d'une autre famille, en particulier par du blé. Celui-ci y vivait très bien, et l'on voyait la couleur jaune du liquide diminuer d'intensité; le résidu

était moins considérable, et il était évident que les nouvelles plantes absorbaient une partie de la matière excrétée par les premières. C'était une sorte d'assolement dans une bouteille, et le résultat tend à confirmer la théorie de M. De Candolle, dont j'ai parlé en commençant ce mémoire. Il n'est point impossible que l'on ne puisse, en essayant ce moyen d'expérience sur un grand nombre de plantes, arriver à quelque résultat applicable à la pratique de l'agriculture, et par exemple, en supposant, comme je le crois par mon essai, que l'exsudation des racines des légumineuses cultivées est utile à la nourriture du blé, je serais disposé à conjecturer, d'après la quantité relative de ces exsudations, que la fève produira le plus beau blé, puis le pois, puis le haricot. Je ne suis pas agriculteur assez praticien moi-même pour savoir si l'expérience a confirmé cette manière de voir.

Graminées.

Les plantes examinées sont le blé, le seigle et l'orge.

Les graminées ne vivent pas si bien que les légumineuses dans l'eau de pluie, et je suppose que cette différence provient de la quantité notable de substances minérales, en particulier de silice, qu'elles contiennent et qu'elles ne trouvent pas à puiser dans de l'eau pure. L'eau dans laquelle elles ont végété est très claire, transparente, sans couleur, odeur, ni saveur. Les réactifs y démontrent la présence de quelques sels, muriates et carbonates alcalins et terreux, et le résidu de l'évaporation, très peu abondant et très peu coloré, ne con-

tient qu'une très petite proportion de matière gommeuse, point de matière grasse et les sels susnommés. Je serais porté à croire que l'exsudation des racines de ces plantes ne tend guère qu'à rejeter les matières salines étrangères à la végétation.

Chicoracées.

Les plantes examinées sont le chondrilla muralis et le sonchus oleraceus. Elles vivent très bien dans l'eau de pluie; celle-ci est jaune clair, d'une odeur forte, d'une saveur amère comme vireuse. Elle précipite abondamment en flocons bruns l'acétate neutre de plomb, trouble la solution de gélatine. Evaporée lentement, la liqueur concentrée a une saveur très forte et persistante. Le résidu, d'un brun rougeâtre, traité par l'alcool absolu bouillant, se dissout en partie; l'alcool évaporé laisse une substance d'un jaune légèrement brunâtre, d'une saveur très amère, soluble dans l'eau, l'alcool et l'acide nitrique, précipitée en flocons bruns de ses solutions par le nitrate d'argent, et paraissant très analogue au principe amer des chimistes anglais. Le résidu, redissout dans l'eau, a une saveur vireuse très forte, assez analogue à celle de l'opium; il contient du tannin, une substance gommo-extractive brune et quelques sels.

Papavéracées.

Les plantes de pavot des champs (*papaver rhœas*) n'ont pu vivre dans l'eau de pluie; elles s'y flétrissent très promptement.

Le pavot blanc (*papaver somniferum*) y vit assez bien; ses racines donnent à l'eau une couleur jaunâtre ; elle prend une odeur vireuse, une saveur amère, et le résidu brunâtre pourrait être pris pour de l'opium. Cette plante est une de celles dont j'ai mis séparément tremper les racines et les tiges coupées, sans que les unes ni les autres communiquassent à l'eau aucune des propriétés qu'elle acquérait par la vie de la plante entière.

Euphorbiacées.

Les plantes essayées sont l'euphorbia cyparisias et E. peplus. Ce sont les euphorbes sur lesquelles Brugmans annonce avoir observé le phénomène des gouttelettes suintant des racines pendant la nuit. Apparemment que je m'y suis mal pris, mais je n'ai pu vérifier ce fait par mes propres yeux. Les euphorbes végètent très bien dans l'eau de pluie ; la liqueur prend peu de couleur, mais une saveur très forte et persistante, surtout après qu'elle est concentrée par l'évaporation. L'alcool bouillant dissout presque tout le résidu, qui est peu coloré, et par l'évaporation laisse déposer une substance granuleuse, gommo-résineuse, d'un blanc jaunâtre, très âcre et prenant à la gorge.

Solanées.

La seule plante de cette famille que j'ai eu le temps de faire végéter quelques jours est la pomme de terre. Elle vit très bien dans l'eau de pluie et y développe ses feuilles. L'eau n'est presque pas colorée, laisse très peu

de résidu, et sa saveur est peu prononcée, ce qui me ferait penser que cette plante est une de celles dont les excrétions sont peu abondantes et n'ont pas de caractères prononcés. Mais ce résultat n'est que celui d'une seule et assez courte expérience faite sur une plante peu avancée dans son développement.

En terminant ce mémoire, qui devrait contenir l'examen de plus de familles et de plus d'individus de chaque famille si le temps me l'eût permis, je rappellerai que les résultats qu'on en peut déduire sont : 1° que la plupart des végétaux exsudent par leurs racines les substances impropres à leur végétation ; 2° que la nature de ces substances varie selon les familles des végétaux qui les produisent ; 3° que les unes étant âcres et résineuses peuvent nuire, et d'autres étant douces et gommeuses peuvent aider à l'alimentation d'autres végétaux ; 4° que ces faits tendent à confirmer la théorie des assolemens due à M. De Candolle.

PREMIER *mémoire sur l'Application des Forces électro-chimiques à la Physiologie végétale ;*

PAR M. BECQUEREL.

Exposé.

Essayer de découvrir quelques-unes des forces qui produisent ces nombreux phénomènes dont nous sommes journellement témoins dans les trois règnes de la

nature, est une entreprise très hasardeuse ; car l'on ne peut acquérir que des notions fort incomplètes sur celles qui concernent particulièrement les corps organisés. Le but que je me propose n'est pas de rechercher si les forces électriques sont capables de produire des tissus, des membranes ou d'autres organes, mais bien de reconnaître les modifications qu'elles font éprouver aux graines et aux plantes quand leurs actions chimiques favorisent ou contrarient celles des forces vitales.

On s'occupe depuis long-temps de déterminer l'influence que peut avoir l'électricité libre sur la germination et la nutrition des plantes ; mais jusqu'ici la science n'a recueilli aucun fait digne de remarque. L'action des appareils voltaïques n'a produit non plus rien de satisfaisant. Quelques physiciens avaient pensé, à la vérité, que les réactions chimiques qui ont lieu dans les végétaux s'opéraient par des effets semblables à ceux de la pile dans les dissolutions salines ; mais cette opinion, quoique très vraisemblable, n'ayant été appuyée d'aucune observation tant soit peu probante, n'a pas pris rang dans la science. On a avancé également sans donner de preuves que l'électricité atmosphérique exerçait une influence déterminante sur la végétation, et que dans les années orageuses, par exemple, les récoltes de céréales et de légumineuses étaient ordinairement plus abondantes que dans les années ordinaires ; mais si les observateurs eussent tenu compte des effets produits par la température élevée de l'air, et les vapeurs d'eau qui accompagnent toujours les orages, ils auraient été plus circonspects dans les conséquences qu'ils ont tirées de leurs observations.

Bertholon, dans un ouvrage assez volumineux, rapporte un grand nombre d'expériences sur la végétation, qui, pour la plupart, sont dénuées d'intérêt; il en tire seulement la conséquence que les graines électrisées lèvent plus promptement et en plus grand nombre, dans un temps donné, que celles qui ne le sont pas, et que l'accroissement des plantes électrisées se fait aussi plus rapidement. Jalabert a été conduit au même résultat. Il paraîtrait donc que le fluide électrique agit comme excitant sur les végétaux. Mais d'autres savans, parmi lesquels je citerai Troostwyck, Sennebier et M. De Candolle, n'ont aperçu aucune accélération sensible dans la végétation des plantes électrisées. Davy, dans sa Chimie agricole, ne parle également de cette question que d'une manière assez vague : il dit que le blé pousse plus rapidement dans de l'eau électrisée positivement que dans de l'eau électrisée négativement. Je suis bien éloigné de croire que le fluide électrique soit sans action sur la vie des êtres organisés; mais l'on n'a pas suivi jusqu'ici, je crois, la route la plus convenable pour découvrir quelle était la nature de cette action. Ce singulier agent, qui semble se montrer partout comme un principe universel, réagit de deux manières sur les corps qu'il traverse, en y produisant des commotions ou des réactions chimiques. Quand il ne peut produire leur décomposition, il détermine entre toutes leurs parties des décompositions et recompositions de fluide neutre qui sont toujours accompagnées de commotions plus ou moins fortes, suivant le degré de tension de l'électricité. Si cette tension est considérable et que les parties constituantes, les tissus ou les vaisseaux, offrent peu de résistance, alors il y a dés-

organisation ; mais si, au contraire, elle est faible, il en résulte un état d'excitation qui fait sortir certains organes de l'état d'atonie où ils peuvent se trouver. Dans ce cas, le fluide électrique agit comme force mécanique qui communique un ébranlement, et ne peut être assimilé en rien aux forces vitales qui développent des organes et produisent une foule de réactions chimiques : ce mode d'action ne peut donc être que très borné. Quant aux réactions chimiques, les effets varient en raison de l'intensité des courans ; avec des courans énergiques les corps sont décomposés, tandis qu'avec de faibles courans on produit une foule de réactions chimiques qu'il est impossible de prévoir. Telles sont les conjectures que l'état actuel de la science permet de faire sur l'emploi dans la nature organique de l'électricité à petites tensions émanant d'une source non interrompue.

§ Ier. *De l'influence des parois des tubes et des vaisseaux à petits diamètres, ou des surfaces de nature quelconque sur les effets électro-chimiques.*

A peine avais-je commencé quelques expériences sur l'influence de l'électricité voltaïque dans la germination et la nutrition des plantes, que je ne tardai pas à m'apercevoir que les résultats auxquels j'avais été conduit étaient tellement complexes, que leur explication présentait les plus grandes difficultés. Avant de continuer mes recherches sur cet intéressant sujet, je tâchai de découvrir dans la nature inorganique quelques principes simples, d'une application facile, qui pussent me servir de guide dans la route que je désirais parcourir.

On ignore la nature des forces vitales et quelles modifications elles font éprouver aux composés inorganiques quand ceux-ci traversent les tissus et les organes des corps vivans; mais comme toute réaction chimique est toujours accompagnée d'effets électriques, tels que les principes qui se combinent ou se séparent, se trouvent dans deux états électriques différens, il est naturel de supposer que les organes des corps vivans possèdent le pouvoir de déterminer d'une manière particulière l'état électrique des élémens inorganiques, qui concourent à la formation des nouveaux composés. L'impossibilité de trouver directement ce mode d'action des tissus inorganiques, m'a engagé à rechercher s'il ne serait pas possible de découvrir, dans les vaisseaux ou tubes d'un petit diamètre dont les parois sont de nature quelconque, certaines propriétés analogues à celle que l'on attribue aux tissus quand ils sont sous l'empire des forces vitales. Les expériences suivantes rendront très probable la supposition que la nature organique emploie des moyens semblables.

On prend un tube de verre de huit à dix centimètres de longueur et de deux à trois millimètres de diamètre; par la partie inférieure on introduit de l'oxide de cobalt calciné et réduit en pâte très fine avec de l'eau; on ferme ensuite l'ouverture après avoir placé dans le tube un fil d'argent; puis l'on remplit la partie supérieure avec une dissolution d'hydrochlorate de chrôme, et l'on ferme également l'ouverture supérieure; l'appareil est ensuite abandonné à lui-même. Au bout d'une quinzaine de jours, on commence à apercevoir dans la partie inférieure et sur la surface même du tube, des petites den-

tules métalliques. Voici comment j'expliquai le phénomène : l'hydrochlorate acide, dans sa réaction sur l'eau, prend l'électricité positive et l'eau l'électricité contraire ; le fil d'argent sert à la recomposition des deux électricités, et par conséquent à l'établissement de la petite pile ; de plus, le tube ayant un petit diamètre, l'action capillaire des liquides d'une part sur ses parois, et de l'autre sur l'oxide de cobalt, s'oppose long-temps à leur mélange, d'où résulte une pile qui fonctionne pendant le même temps. Mais en analysant avec plus de soin le phénomène, je remarquai que la réduction commençait sur la portion de l'oxide de cobalt en contact avec le verre, je pensai que le fil d'argent était inutile à sa production. Je fus confirmé dans cette conjecture quand je vis que l'effet était le même lorsque l'on substituait au fil d'argent un tissu organique quelconque ; j'en conclus que les parois déterminaient seules la réduction ; dès-lors je supprimai le fil de métal, et les choses se passèrent encore de la même manière. L'explication de la réduction devint alors facile : les électricités contraires dégagées dans la réaction lente des deux liquides l'un sur l'autre, se combinent le long des parois du tube, qui deviennent alors les pôles de la pile. La paroi supérieure est le pôle positif et la paroi inférieure le pôle négatif, puisque l'une prend l'électricité positive à la dissolution acide, et l'autre l'électricité négative à l'eau qui entoure l'oxide de cobalt. Cette théorie explique pourquoi la réduction s'effectue sur le verre. Je dois faire remarquer que la couche de métal qui s'y dépose ordinairement est excessivement mince. Ce résultat ne semble-t-il pas indiquer aussi que l'action capillaire, dont

on ne connaît pas la nature et qui s'exerce sur le liquide à une distance infiniment petite, exerce aussi une certaine influence sur la réduction de l'oxide de cobalt.

On conçoit maintenant comment des sécrétions peuvent se produire dans les organes creux des corps vivans; je suppose qu'un vaisseau ou conduit quelconque à petit diamètre communique en deux points éloignés avec deux conduits semblables, qui lui apportent chacun un liquide renfermant des principes différens, les deux liquides ne pouvant réagir que lentement l'un sur l'autre en raison de la capillarité, donneront naissance à une petite pile dont l'action sera continue, et qui aura pour pôles les parois de ce même vaisseau, quelle que soit leur nature. Si les liquides renferment des élémens faciles à séparer, comme dans la plupart de ceux d'origine organique, il se formera alors de nouvelles combinaisons. Ainsi donc, sans avoir recours à des causes occultes, on conçoit comment les tissus des vaisseaux ou organes creux peuvent être doués d'un pouvoir qui tend à rendre électriques les molécules des corps transportées par les liquides qui les traversent, et à les mettre en état de former de nouvelles combinaisons.

En général, quand deux liquides renfermant chacun des substances différentes (qui peuvent réagir chimiquement les unes sur les autres) sont séparés par une membrane qui ne leur permet de se mélanger que très lentement, il en résulte par l'intermédiaire de ses parois un courant électrique continue qui peut produire des réactions chimiques particulières. Si les composés qui les forment sont insolubles, ils s'attachent à l'une des surfaces de la membrane; dans le cas contraire, ils se répandent

dans les dissolutions, où ils concourent encore à de nouvelles élaborations. Je citerai comme exemples de composés insolubles les cristaux de carbonate de chaux que M. de Turpin a découverts sur la paroi intérieure de l'enveloppe des œufs de limaçon, et ceux d'oxalate de chaux que le même naturaliste a observés dans le tissu cellulaire d'un vieux tronc de palmier.

Les effets que je viens de faire connaître peuvent être désignés sous le nom d'électro-capillo-chimiques.

On doit rapporter à la même cause plusieurs phénomènes qui n'ont pas encore été expliqués ; la cristallisation des sels sur les corps étrangers, que l'on plonge dans leurs dissolutions saturées, et la formation des bulles de vapeur, dans l'ébullition des liquides, sur les aspérités des vases qui les contiennent. Rappelons-nous que lorsque les molécules d'un corps se réunissent ou se séparent, il y a émission d'électricité. Mais, si à l'instant où leur superposition ou leur séparation va s'effectuer, on leur présente un corps quelconque dont les parois puissent faciliter cette recomposition, on hâte d'autant la cristallisation et l'évaporation, car il est infiniment probable que les deux électricités qui deviennent libres jouent un certain rôle dans la force d'agrégation. C'est par une raison semblable que l'ébullition commence plus tôt dans des vases de méta que dans des vases de verre.

§ II. *De quelques décompositions spontanées.*

Avant de déterminer l'influence sur la végétation de forces électriques plus ou moins faibles, il est indispensable que je montre combien ces dernières sont puissantes pour opérer des réactions chimiques qui doivent réagir sur les plantes. Je parlerai d'abord de quelques décompositions spontanées.

Vauquelin, en soumettant à l'analyse de l'oxide de fer formé spontanément, a trouvé qu'il renfermait de l'ammoniaque. Dans un grand nombre de réactions chimiques où l'eau et l'acide nitrique sont décomposés, il y a également formation de cet alcali. J'ai voulu voir s'il était possible d'en découvrir des traces dès l'instant que les métaux oxidables sont en contact avec de l'eau distillée. Je savais déjà que lorsque l'on plongeait une lame de zinc parfaitement polie dans de l'eau distillée, le métal prenait aussitôt l'électricité négative; cet indice annonçait un commencement d'oxidation qui provenait soit de l'air soit de la décomposition de l'eau. Pour reconnaître si l'eau est effectivement décomposée et s'il se forme de l'ammoniaque, on prend des lames polies de fer, de zinc, de plomb et d'étain sur lesquelles on verse une couche très mince d'eau distillée; on applique dessus des bandes de papier de curcuma. Un quart d'heure après la couleur passe au rouge dans quelques points, puis s'étend peu à peu; la couleur rouge disparaît au feu. De plus, si l'on remplace les bandes de papier curcuma par du papier joseph, et qu'au bout de quelques heures on les expose à l'action de la chaleur dans un tube, on aura

la réaction alcaline. Je crois qu'il est prouvé par là que cet alcali est de l'ammoniaque. Tout porte donc à croire que lorsque l'eau est en contact avec une substance oxidable au contact de l'air et qu'elle est décomposée, il y a aussitôt formation d'ammoniaque. Une semblable réaction dans les matières organiques au milieu desquelles se trouvent les racines des plantes, doit exercer une certaine influence sur la végétation; peut-être est-ce par un moyen semblable, c'est-à-dire par le transport de l'ammoniaque dans les plantes; que l'azote se trouve dans quelques produits immédiats. En opérant avec de l'eau non distillée, il se produit des effets remarquables de décomposition. Davy est le premier chimiste qui ait analysé des effets de ce genre en cherchant les moyens de garantir, de l'action corrosive de l'eau de mer, les feuilles de cuivre qui forment le doublage des vaisseaux. Il a trouvé que ce métal ne subit aucun changement dans l'eau de mer privée d'air; qu'en plein air il se couvre d'une ternissure jaune, avec formation d'un nuage dans l'eau dont la couleur d'abord blanche devient graduellement verte; qu'un précipité vert bleuâtre paraît bientôt au fond du verre, tandis que la surface du cuivre se corrode, paraissant rouge dans l'eau et vert d'herbe au contact de l'air, et qu'enfin du carbonate de soude se forme graduellement sur cette matière d'un vert d'herbe.

Davy ne s'est occupé seulement que de l'action spontanée de l'eau de mer sur le cuivre, mais les métaux oxidables, et particulièrement le fer avec les sulfates, jouissent de propriétés remarquables. Lorsqu'on répand une dissolution de sulfate de potasse sur une lame de

fer, celle-ci en s'oxidant aux dépens de l'eau et de l'air prend l'électricité négative, et l'oxide l'électricité contraire. L'action étant continue, l'une devient le pôle négatif d'une petite pile, et l'autre le pôle positif. Le métal attire la base, et l'oxide, qui est à l'état naissant, l'acide avec lequel il se combine.

Il résulte de ces actions combinées, de l'ammoniaque, de la potasse et du sulfate de fer; l'ammoniaque se dégage, la potasse se combine avec l'acide carbonique de l'air, et le sulfate, qui probablement est un sous-sel de protoxide, se combine avec du sulfate de potasse. Cette combinaison se détruit peu à peu, à mesure que le métal s'oxide et en soumettant la masse à des lavages successifs. La décomposition marche plus rapidement quand on opère avec de la limaille de fer, que l'on humecte de temps à autre pour entretenir l'oxidation. La dissolution qui acquiert assez promptement la faculté de rougir la couleur de curcuma, ne renferme aucune trace de fer.

Peut-on employer ce procédé en grand pour décomposer les sulfates de potasse et de soude? Je ne puis le savoir, attendu que les expériences nécessaires pour le comparer à celui qui est en usage dans les arts ne peuvent être tentées que par un industriel. Néanmoins, j'ai fait l'expérience suivante qui pourra toujours servir de guide.

Sur une plaque de tôle de deux décimètres de côté, j'ai mis 8 décagrammes de limaille de fer et 3 grammes de sulfate de potasse, avec suffisamment d'eau distillée pour humecter toute la masse, qui a été tenue constamment humide. Six jours après on a lavé à quatre reprises différentes la plaque et la limaille, puis l'on a filtré et

évaporé; le résidu salin pesait $2^g,15$; traité avec le chlorure de baryum pour en précipiter tout l'acide sulfurique, on a eu $2^g,15$ de sulfate de baryte qui représentent 0,74 d'acide sulfurique. Cette quantité correspond à à $1^g,60$ de sulfate de potasse. En retranchant ce nombre de $2^g,15$, il reste 0,55 de carbonate de potasse, qui provient de la décomposition de 0,70 de sulfate de potasse. Ainsi, dans l'espace de six jours, environ un quart de sulfate de potasse a été décomposé. On ne retrouve que $2^g,15$ de salin, attendu qu'une partie du double sulfate qui reste sur le filtre n'est décomposée qu'après de nombreux lavages.

S'il était possible d'appliquer ce procédé aux arts, il y aurait peut-être moyen d'utiliser le sous-sulfate de fer. L'élévation de température n'accélère pas d'une manière sensible la décomposition du sulfate. Cela tient probablement à la rapidité de l'évaporation de l'eau qui nuit à la réaction des forces électro-chimiques.

Les autres sels avec les métaux oxidables donnent lieu à de semblables phénomènes; mais comme il ne se forme pas toujours des sous-sels insolubles, l'alcali ne reste libre que pendant peu de temps, et rentre ensuite dans de nouvelles combinaisons.

Les phénomènes précédens, rapportés à des principes électro-chimiques, se réduisent à ceci : lorsqu'un corps quelconque, suffisamment bon conducteur de l'électricité, est attaqué par un agent chimique, celui qui joue le rôle d'acide prend l'électricité positive, et l'autre l'électricité contraire. Ces deux corps, pendant leur réaction réciproque, constituent une véritable pile qui décompose les substances avec lesquelles ils sont en con-

tact, quand les élémens dont elles sont formées sont unis par des affinités moins énergiques que les forces qui tendent à les séparer. L'action de cette pile est souvent aussi considérable que celle d'un grand appareil voltaïque, surtout quand plusieurs des élémens se trouvent à l'état naissant. Cette théorie peut être vérifiée par des expériences positives.

§ III. *De l'action d'un seul couple voltaïque sur les composés d'origine organique, conducteurs ou non de l'électricité.*

Un appareil voltaïque formé d'un certain nombre d'élémens ne peut réagir chimiquement sur une dissolution qu'autant qu'elle conduit bien l'électricité; avec un seul couple voltaïque il n'en est plus de même, par la raison que le trajet de l'électricité est très court et que le fluide éprouve moins de difficulté à passer du conducteur dans le liquide quand celui-ci attaque le métal, que lorsqu'on emploie une pile composée et un trajet d'une certaine étendue; aussi peut-on employer son action pour découvrir les principes électro-négatifs qui existent dans les produits immédiats des végétaux, solubles dans l'eau et non conducteurs de l'électricité, sans avoir besoin de les désorganiser, comme on est obligé de le faire quand on les soumet à l'analyse chimique. Quelques exemples suffiront pour faire sentir l'importance de ce procédé.

Plaçons un disque cuivre et zinc, au moyen d'un support convenable dans un verre rempli d'eau, de manière que le côté cuivre soit en dessus et ne fasse qu'affleurer

la surface de l'eau ; posons dessus une bande de papier à filtrer dont les bords en retombant dans l'eau servent à établir la conductibilité électrique entre les deux surfaces; on pose dessus les substances soumises à l'expérience. En opérant avec de la gomme arabique du commerce, on ne tarde pas à avoir la réaction alcaline. Au bout de 24 heures, la bande de papier contient assez d'alcali pour qu'on puisse en déterminer la nature; tantôt j'ai trouvé de la soude, tantôt de la potasse, suivant les échantillons.

Le mucilage de graine de lin ne donne que de la potasse.

La sève d'un tilleul, au pied duquel on dépose souvent les dessertes d'une cuisine, a fourni une quantité assez notable de soude, qui provenait peut-être du chlorure de sodium.

Ces exemples suffisent pour montrer tout le parti que l'on peut tirer des petits appareils électriques pour connaître quelques-uns des élémens qui entrent dans les principes immédiats des végétaux.

§ IV. *De la graine considérée comme un appareil électro-négatif, et de quelques effets produits dans la germination et la végétation.*

Les graines pour germer exigent trois conditions indispensables : de l'eau, de l'oxigène et de la chaleur. L'eau délaye les matières contenues dans la graine et les rend propres à être transportées dans les diverses parties de la plantule; l'oxigène enlève une portion du carbone de la matière amilacée pour la faire passer à l'état de

gomme et de sucre. La quantité qui disparaît se retrouve dans l'air ou dans l'eau à l'état de gaz acide carbonique. Enfin la chaleur agit comme excitant.

La germination en décarbonisant les graines ne donne-t-elle naissance qu'à de la gomme, du sucre et de l'acide carbonique? ne sort-il pas encore d'autres acides? Telle est la question que je me suis faite quand j'ai considéré l'embryon et tout ce qui l'entoure comme formant un système électro-négatif qui retient les bases et repousse les acides à la manière du pôle négatif d'une pile ou d'une machine électrique qui dégage constamment de l'électricité négative. Je vais rappeler d'abord ce que l'on sait sur la présence de quelques acides, et particulièrement de l'acide acétique dans le règne végétal.

Le sucre entre directement en fermentation acide sous l'influence de certains corps, tels que l'albumine végétale que l'on retire des pommes de terre et des topinambours avec l'acide acétique. On a trouvé dans la sève de quelques arbres de l'acide acétique, tantôt libre tantôt uni à la potasse; celle d'orme ne rougit presque pas la teinture de tournesol; il en est de même du hêtre, tandis que la sève du charme et du bouleau le rougissent fortement.

Les glandes qui terminent les pois du *cicer arietinum* ou pois chiches, suintent une liqueur acide qui, suivant M. Dulong d'Astafort, est de l'acide acétique.

Les baies du rhus tiphynum et quelques espèces analogues exhalent une odeur acide très prononcée. Il en est de même des feuilles du rosa rubiginosa suivant M. De Candolle. Ce célèbre botaniste pense que c'est à des excrétions acides qu'est dû le singulier phénomène que

présentent quelques lichens dont les scutelles s'enfoncent sous la pierre calcaire à mesure qu'elles la décomposent. Pour l'instant, je ne me suis pas occupé précisément de l'excrétion des plantes quand celles-ci sont dans un état parfait, bien que j'en aie donné quelques exemples, mais de découvrir si, dans le travail de la germination, et dans quelques cas où la matière organisée est décomposée pour fournir de la nourriture aux plantules, il ne se dégagerait pas un acide autre que l'acide carbonique dont l'existence a été constatée depuis long-temps. Le meilleur moyen pour y parvenir est de s'emparer de cet acide aussitôt qu'il devient libre, et avant qu'il ait pu réagir sur les corps avec lesquels il est en contact; je me suis servi pour cela de deux moyens : le premier consiste à prendre des bandes de papier de tournesol que l'on applique sur les parois intérieures de verres à pattes, dans lesquels on place les graines avec une quantité d'eau suffisante pour qu'elles puissent germer. Celles que j'ai soumises à l'expérience ont coloré plus ou moins en rouge le papier de tournesol après un temps plus ou moins long, qui varie probablement en raison de la nature de la graine, de son enveloppe et de causes que nous ne pouvons encore apprécier.

Cette disposition a permis de voir immédiatement les moindres changemens survenus dans la couleur bleue. Voici les graines sur lesquelles j'ai opéré :

Graminées	Froment.	La coloration commence au bout d'une heure ; douze heures après elle est bien prononcée.	
	Seigle.	Un peu moins.	
	Orge.	Action intermédiaire entre les précédentes.	
	Avoine.	Action semblable à celle du seigle.	
Légumineuses.	Lentille.	La réaction ne commence qu'au bout de huit ou dix heures.	La coloration est bien prononcée.
	Pois.		
	Haricot.		
	Pois de senteur.		
	Trèfle.	La réaction commence assez promptement.	
	Luzerne.		
Crucifères	Moutarde blanche.	La coloration commence assez promptement au bout de douze heures ; elle est bien prononcée.	
	Moutarde noire.		
	Cresson alénois.		
	Navet.		
	Choux.		
	Giroflée.		
Chicoracées	Plusieurs espèces de laitue.	Coloration prononcée.	
Ombellifères.	Carotte.	Au bout de vingt-quatre heures, coloration assez prononcée.	
	Persil.		
Cornifères	Pin.	Coloration très forte.	
	Sapin.		
Cucurbitacées.	Melon.	Coloration bien prononcée.	
Linées	Lin.	Coloration bien prononcée.	

Après vingt-quatre heures les graines de poireau, d'oignon et de betterave n'avaient pas modifié sensiblement la couleur bleue. Au bout de quatre jours il y a eu commencement de coloration.

Les tubercules de pomme de terre et d'anémone posées sur du coton humide et du papier tournesol, colorent celui-ci légèrement en rouge.

Les bulbes d'iris et de tubéreuse le colorent fortement.

Les expériences ont été faites à une température de 8 degrés ; les effets sont plus marqués à une température plus élevée.

La réaction a également lieu, mais d'une manière moins sensible, lorsque les bulbes ont de fortes racines ; je l'ai obtenue à l'extrémité des racines d'une bulbe d'iris qui était dans la terre depuis deux mois, et que j'en ai retirée pour la placer dans l'eau. Pour compléter ces expériences, j'ai voulu voir si les bourgeons, que l'on considère comme formés de germes semblables à ceux qui donnent naissance aux embryons, ne présentaient pas le même phénomène : des bandes de papier de tournesol ont été placées à cette fin entre les jeunes feuilles de bourgeons de peuplier de la Caroline et du lac Ontario, de lilas, d'alizier, etc. La couleur bleue a d'abord pâli par suite de l'action de la lumière et de l'oxigène exhalé des feuilles ; puis dans l'espace de quatre ou cinq jours elle est devenue lilas et rose pâle, et enfin quelques jours après a pris la couleur rouge. Les feuilles de différentes plantes, particulièrement celles de fèves de marais, ont donné également la réaction acide au bout de plusieurs jours. Ces premiers essais semblent prouver qu'un grand nombre de graines, à l'instant où elles germent, ainsi que les bulbes, les tubercules, des bourgeons et même des feuilles, jouissent de la propriété, à un degré plus ou moins marqué, d'expulser un acide ; résultat conforme à l'idée que je me suis faite d'une graine ou d'une plante comme d'un appareil électro-négatif. Quel est cet acide? est-il le même pour toutes les graines, les bulbes, etc.? C'est ce que je ne saurais dire pour l'instant ; ce qu'il y a

de certain, c'est qu'il n'est pas de l'acide carbonique, car le papier tournesol qui a été rougi fortement, ne revient pas immédiatement au bleu quand on le présente quelques instans au feu; de plus, l'eau où s'opère la germination ne jouissant pas de la propriété de colorer en rouge le papier réactif aussitôt qu'on l'y plonge, c'est une preuve ou que l'acide s'évapore avec l'eau, ou qu'il réagit sur les matières organiques que les graines et les bulbes laissent échapper.

J'ai essayé d'abord si dans la plupart des cas l'acide produit ne serait pas de l'acide acétique, comme tout portait à le croire d'après les observations précédentes. Pour cela, j'ai fait germer des graines de lentilles et de navets, qui donnent la réaction acide bien marquée, sur du protoxide hydraté de plomb légèrement humecté (on peut employer également du deutoxide de cuivre ou du carbonate de chaux); 36 heures après l'oxide et les graines ont été lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, puis on a filtré et fait cristalliser : des cristaux en aiguilles se sont formés. Traités par la chaleur ou l'acide sulfurique, ils ont donné de l'acide acétique. Dès lors j'ai pu conclure que l'acide qui se dégage dans les légumineuses et dans d'autres plantes est de l'acide acétique. Les bulbes de tubéreuses m'ont fourni le même acide; bien que je l'aie retrouvé dans d'autres graines, je ne puis assurer qu'il soit le même pour toutes.

Pour savoir jusqu'à quel point les diverses parties des graines concourent à la production de cet acide, j'ai soumis au même mode d'expérimentation la fécule de pomme de terre, la dextrine, le sucre et la gomme; les deux premières substances ont donné promptement la

réaction acide. Ainsi, ne pourrait-on pas conclure de là que la matière amilacée dans les cotylédons des légumineuses et d'autres graines, éprouve lors de la germination des changemens analogues à ceux qui se passent dans la fécule au contact de l'air? Mais comme la même réaction acide se produit dans les bulbes et des graines qui ne renferment ou très peu ou pas du tout d'amidon, il faut admettre dans toutes une cause générale qui concourt à la formation de l'acide acétique. Sa présence, non-seulement dans les graines qui germent, mais encore dans les bulbes, les bourgeons et diverses feuilles, ainsi que dans la sueur de l'homme, ne semble-t-elle pas indiquer une identité d'action dans le mode de formation des excrétions animales et végétales?

Dans un autre mémoire, je tâcherai de montrer que de même qu'un corps inorganique oxidable le devient davantage lorsqu'il est en contact avec un autre corps qui l'est moins, de même aussi un corps organisé sous l'empire des forces vitales doit éprouver un accroissement de développement quand il est en contact avec des appareils moins électro-négatifs que lui. En terminant ce mémoire, je rapporterai à l'appui de cette comparaison une expérience remarquable qui m'a été communiquée par M. Orioli, un philosophe des plus distingués de l'Italie, que des événemens politiques ont amené dans notre patrie. Ce savant cherchait depuis long-temps à appliquer le galvanisme à l'art de guérir avec plus de succès qu'on ne l'avait fait jusqu'ici. Il lui vint dans l'idée qu'un des moyens pour y parvenir était de communiquer à l'organe malade un état électrique opposé à celui qui lui était propre, de même que pour garantir

un métal de l'oxidation on le met en contact avec un métal plus oxidable que lui. Il étudia en conséquence la nature des plaies dont plusieurs individus étaient affectés, les unes donnaient la réaction acide, les autres la réaction alcaline. Aux premières il appliqua le pôle négatif d'un appareil électrique pour y attirer un alcali; aux secondes, le pôle positif pour y déterminer la présence d'un acide capable de neutraliser l'alcali. Le succès a répondu, m'a-t-il assuré, à ses ingénieuses prévisions. Voilà, je crois, la marche la plus philosophique que l'on puisse suivre pour appliquer avec espoir de succès le galvanisme à la physiologie soit animale soit végétale.

Paris, ce 23 mars 1833.

Observations *sur le Rayonnement nocturne, faites dans les Cordilières de la Nouvelle-Grenade;*

Par M. Boussingault.

Pendant la nuit, lorsque l'atmosphère est calme et le ciel sans nuages, les corps terrestres se refroidissent et acquièrent bientôt une température inférieure à celle de l'air qui les environne. On sait que c'est sur ce fait parfaitement certain que M. Wells a établi la belle explication qu'il a donnée des phénomènes de la rosée. M. Wells, dans la série d'expériences qu'il entreprit pour constater l'intensité du refroidissement nocturne, trouva qu'un thermomètre couché sur le gazon indiquait dans des circonstances favorables au rayonnement 4°, 5°, 6° et même 7° c. de moins qu'un thermomètre sem-

blable fixé à 1^{m},2 au-dessus du sol. Ces expériences furent faites en Europe et au niveau de la mer, et je ne connais d'expériences de ce genre faites entre les tropiques que celles du capitaine Sabine, qui, pendant un séjour à la Jamaïque, eut l'occasion d'observer à une hauteur de 1219 mètres; l'abaissement de température noté à cette élévation par ce savant observateur varia de 5° à 10° cent. Durant mes voyages dans les Cordilières, j'ai fait quelques observations dans le but d'apprécier l'intensité du rayonnement nocturne à différentes élévations; ces observations sont très peu nombreuses, parce que les occasions de les faire ne se présentent pas très fréquemment dans les pays boisés et montagneux, où le ciel est si souvent couvert de nuages.

J'ai toujours observé de la manière suivante : un thermomètre à petite boule et monté sur ivoire était placé sur le gazon, tandis qu'un thermomètre semblable était fixé à 1^{m},6 au-dessus de la surface de l'herbe; je n'ai jamais observé que lorsque la nuit était pure et l'atmosphère calme ou très peu agitée.

Je rapporterai maintenant les observations que j'ai recueillies.

Vega de Zupia, élévation de 1225 mètres.

En août, à 8 heures, le thermomètre suspendu a indiqué 21°,1 c.

Le thermomètre placé sur le gazon a marqué 18°,3 c.; différence 2°,8 c.

En octobre, à 10 heures, thermomètre suspendu 20°,5; thermomètre sur le gazon 17°,2; différence 3°,3.

Ferme près Anserma; élévation : 1341 mètres.

En décembre, au lever du soleil, thermomètre suspendu

18°,3; thermomètre sur le gazon 15°,5; différence 2°,8.

Bivouac aux bords du torrent de Perillo, forêt d'Hervé; élévation 1530 mètres.

En juin, au lever du soleil, thermomètre suspendu 13°,3; thermomètre sur le gazon 12°,2; différence 1°,1.

Ferme du Rodeo (Zupia), élévation 1709 mètres.

En novembre, à 10 heures, thermomètre suspendu 16°,7; thermomètre sur le gazon 14°,4; différence 2°,3.

En juillet, à 10 heures, thermomètre suspendu 17°,4; thermomètre sur le gazon 14°,4; différence 3°.

Guadualexo, forêt d'Hervé, élévation 1756 mètres.

En juin, au lever du soleil, thermomètre suspendu 15°; thermomètre sur le gazon 10°; différence 5°.

Riosucio, élévation 1818 mètres.

En janvier, au lever du soleil, thermomètre suspendu 15°,5; thermomètre sur le gazon 10°,5; différence 5°.

Las Tapias, forêt de Quindiù, élévation 2003 mètres.

En janvier, à 9 heures, thermomètre suspendu 14°,1; thermomètre sur le gazon 13°,3; différence 0°,8.

Meneses, près Pasto, élévation 2508 mètres.

En juin, au lever du soleil, thermomètre suspendu 8°,1; thermomètre sur le gazon 5°,5; différence 2°,6.

Ferme de San José, près Tunja, élévation 2778 mètres.

En août, au lever du soleil, thermomètre suspendu 8°,9; thermomètre sur le gazon 2°,8; différence 6°,1.

Venta de Chamisal, élévation 2991 mètres.

En août, au lever du soleil, thermomètre suspendu 6°,7; thermomètre sur le gazon 3°,3; différence 3°,4.

Vetas, élévation 3218 mètres.

En août, au lever du soleil, thermomètre suspendu 6°; thermomètre sur le gazon 0°; différence 6°.

Chapelle de la Guadalupe, près Santa-Fé de Bogota, élévation 3304 mètres.

En mai, par une nuit extrêmement favorable :

A 2 heures du matin, thermomètre suspendu 6°,7; thermomètre sur le gazon 2°,0; différence 4°,7.

A 3 heures du matin, thermomètre suspendu 6°,1; thermomètre sur le gazon 1°,5; différence 4°,6.

A 5 heures du matin, thermomètre suspendu 5°,5; thermomètre sur le gazon 0°,5; différence 5°.

Lever du soleil, thermomètre suspendu 5°,0; thermomètre sur le gazon 0°,0; différence 5°.

J'eus, à la station de la Guadalupe, occasion d'observer un fait très singulier : des charpentes qui étaient couchées sur le sol, de la paille sèche, l'échelle d'ivoire du thermomètre, en un mot toutes les substances végétales *mortes* étaient recouvertes d'une couche de glace. L'herbe, les feuilles de quelques arbustes, n'étaient couvertes que par des gouttes de rosée.

Bivouac au Pantano de Vargas (Tolima), élévation 3672 mètres.

En janvier, au lever du soleil, thermomètre suspendu 4°,4; thermomètre sur le gazon — 1°,1; différence 5°,5.

Métairie d'Antisana, élévation 4072 mètres.

En juillet, lever du soleil, thermomètre suspendu 0°,5. J'ai oublié de noter le thermomètre sur l'herbe; l'eau était fortement gelée dans les environs de la maison.

Bivouac à l'Azufral de Tolima, élévation 4119 mètres.

En janvier, au lever du soleil, thermomètre suspendu — 1°,1; thermomètre sur le gazon — 2°,1; différence 1°.

Bivouac entre Rucupichincha et Guaguapichincha, près Quito, élévation 4600.

En juillet, au lever du soleil, thermomètre suspendu 1°,7; thermomètre sur le gazon 0°; différence 1°,7.

D'après les renseignemens que j'ai pu me procurer, il semblerait que dansles Cordilières intertropicales ce n'est déjà que rarement qu'il gêle à une hauteur inférieure à 2000 mètres ; cependant il se présente certaines circonstances qui favorisent tellement le refroidissement nocturne qu'il est réellement impossible de signaler une limite à cet égard. Il suffira, par exemple, de plusieurs jours couverts, suivis de nuits très étoilées, pour augmenter considérablement le froid produit par le rayonnement. On peut établir d'une manière générale que les plateaux cultivés des Cordilières qui sont assez élevés pour posséder une température moyenne de 10° à 14° c., sont exposés à ressentir les effets de la gelée. Il n'arrive malheureusement que trop souvent qu'une récolte de blé, d'orge ou de maïs, donnant les plus belles espérances, est détruite dans une nuit, quelquefois même dans une heure, par l'effet du rayonnement nocturne. En France, pendant les belles nuits d'avril et de mai, les jeunes pousses, les feuilles, les bourgeons deviennent roux, se gêlent en un mot; les jardiniers, comme on sait, ont attribué cette action fâcheuse à la lumière de la lune, et ce n'est que dernièrement que M. Arago a fait voir que cet effet est dû au froid produit par la radiation nocturne. Il est digne de remarque que, en France, la température moyenne (10°-14°) des mois d'avril et mai, réponde précisément à la température moyenne des stations où, dans les Cordilières, l'on a à craindre pour les plantes l'effet de la gelée. Quand on prend en considération les pertes qu'occasione aux agriculteurs la gelée causée par le refroidissement pendant les belles nuits, on se demande si la science, qui a si bien

déterminé les conditions sous lesquelles ce phénomène se produit, ne pourrait pas aussi signaler un moyen praticable de mettre les champs ensemencés à l'abri du rayonnement nocturne? Je ne sache pas qu'on ait encore rien proposé qui puisse remplir ce but. Je vais faire connaître une méthode imaginée et suivie avec le plus grand succès par un peuple agriculteur.

Les indigènes du haut Pérou qui habitent les plaines élevées du Cosco, sont plus qu'aucun autre peuple exposés à voir leurs récoltes perdues par l'effet du rayonnement nocturne. Les Incas avaient parfaitement déterminé les conditions sous lesquelles on devait craindre la gelée pendant la nuit; ils avaient reconnu qu'il ne gelait que lorsque le ciel était pur et l'atmosphère tranquille; sachant par conséquent que la présence des nuages s'opposait à la gelée, ils imaginèrent, pour protéger leurs champs contre le froid des nuits, de faire pour ainsi dire des nuages artificiels. Lorsque la nuit s'annonçait de manière à faire craindre une gelée, c'est-à-dire lorsque les étoiles brillaient d'un vif éclat et que l'air était peu agité, les Indiens mettaient le feu à des tas de paille mouillée, au fumier, afin de faire de la fumée et de troubler par ce moyen la transparence de l'atmosphère, dont ils avaient tant à redouter. On conçoit combien il doit être aisé de troubler la transparence d'un air calme au moyen de la fumée; il en serait tout autrement s'il faisait du vent, mais alors la précaution elle-même serait tout-à-fait inutile, puisque dans un air agité par le vent on n'a plus à craindre la gelée qui est causée par la radiation nocturne.

Je ne doute nullement que ce procédé soit applicable sur les plateaux cultivés de Bogota ou de Quito; et je

laisserai aux agriculteurs à décider si en Europe il pourrait être avantageux, dans certaines circonstances, d'imiter l'exemple donné par les Indiens du Cosco.

La méthode suivie par les Indiens, telle que je viens de la mentionner, a été décrite par l'inca Garcilaso de la Vega, dans son ouvrage intitulé : *Comentarios reales del Peru.* Garcilaso était né dans la ville impériale du Cosco, et dans son enfance il avait vu maintes fois les Indiens faire de la fumée pour préserver leurs champs de maïs de la gelée. Au reste, je ne saurais terminer mieux cette notice sur le rayonnement nocturne, qu'en traduisant le passage vraiment remarquable de l'historien de la conquête.

« Lorsque les Indiens voyaient, à la nuit tombante,
« le ciel découvert et sans aucun nuage, craignant alors
« la gelée, ils mettaient le feu à leur fumier, afin de
« faire de la fumée, et chacun d'eux en particulier
« tâchait de faire de la fumée dans sa cour; parce qu'ils
« disaient que la fumée empêchait la gelée en faisant
« comme les nuages l'office d'une couverture capable
« d'empêcher qu'il ne gelât. Ce que je rapporte ici, je
« l'ai vu pratiquer dans le Cosco. Si les Indiens le pra-
« tiquent encore aujourd'hui, je n'en sais rien. Je n'ai
« jamais su non-plus s'il était vrai ou faux que la fumée
« pût empêcher de geler, car alors j'étais trop enfant
« pour chercher à approfondir les choses que je voyais
« faire aux Indiens (1). »

---

(1) Les heureux effets de la fumée pour prévenir la congélation nocturne avaient été déjà signalés par Pline-le-Naturaliste. *(Note du rédacteur.)*

Mémoire *sur les Combinaisons de l'Acide chrômique avec les Chlorures métalliques;*

Par Eugène Peligot.

L'analogie qui existe entre l'oxigène, le chlore et les autres corps électro-négatifs, est maintenant généralement reconnue; mais cette analogie, évidente entre les oxides et les chlorures, sensible encore dans les corps dont l'acide et la base renferment le même principe électro-négatif, n'est plus étayée sur des faits à mesure qu'on s'écarte de ces combinaisons simples; c'est sous ce point de vue surtout que des composés bien définis d'un acide oxigéné et de chlorures jouant le rôle de base, méritent de fixer l'attention des chimistes comme offrant les premiers exemples de sels dans lesquels l'oxigène de la base se trouve remplacé par le chlore.

Parmi ces nouveaux sels, il en est un que sa production facile et économique permet d'étudier d'une manière spéciale; et comme sa composition et ses principales propriétés sont les mêmes que celles des autres bi-chrômates de chlorures, je parlerai peu de ces derniers, et je décrirai au contraire avec soin tout ce qui a rapport à la formation, aux propriétés et à l'analyse de ce composé remarquable, qui est le bi-chrômate de chlorure de potassium.

Il suffit, pour le produire, de faire bouillir quelque temps du bi-chrômate de potassse dissous dans l'eau avec de l'acide hydrochlorique; on obtient par le refroidisse-

ment de la liqueur une quantité de ce sel cristallisé proportionelle à la quantité des matières employées.

La théorie de cette préparation est aussi simple que la préparation elle-même ; en effet, l'acide hydrochlorique en présence du bi-chrômate de potasse, réagit d'abord sur la potasse pour former du chlorure de potassium et de l'eau ; en même temps, il met l'acide chrômique en liberté ; si, lorsque toute la potasse a été convertie en eau et chlorure de potassium, on laisse refroidir la liqueur, elle dépose bientôt des cristaux volumineux de bi-chrômate de chlorure de potassium ; de sorte que tout le bi-chrômate de potasse est converti en eau et en bi-chrômate de chlorure de potassium, avant que l'acide hydrochlorique, que je suppose en excès, produise du proto-chlorure de chrôme, lequel ne prend naissance que par la décomposition du sel qui vient de se former.

Voici la réaction atomique :

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
2 at. acide chrômique...	1304	2 at. acide chrômique..	1304
1 at. potasse...........	589	1 at. chlorure de potass.	931
2 at. acide hydrochloriq.	454	1 at. eau..............	112
	2347		2347

On verra plus loin qu'il existe d'autres méthodes pour la préparation de ce composé.

De tous les procédés qu'on peut mettre en usage pour l'analyse de ce sel, j'ai préféré le suivant comme étant le plus simple.

Je dissous dans l'eau 1 gr. environ de sel cristallisé et desséché avec soin entre des doubles de papier joseph ; dans la liqueur, rendue acide au moyen de l'acide nitri-

que, je verse goutte à goutte du nitrate d'argent; le chlorure d'argent, bien lavé, est fondu et pesé. En opérant avec précaution, il ne se précipite point de chrômate d'argent; d'ailleurs en lavant le filtre avec de l'eau bouillante aiguisée d'acide nitrique, on parviendrait aisément à dissoudre celui qui se serait formé.

Je fais ensuite bouillir la liqueur provenant de la séparation du chlorure d'argent avec de l'acide sulfureux; celui-ci fait passer l'acide chrômique à l'état de protoxide, en devenant lui-même acide sulfurique; je traite par l'ammoniaque, qui précipite le protoxide de chrôme; après une ébullition assez prolongée, laquelle est nécessaire pour précipiter tout le protoxide de chrôme, je jette la matière sur un filtre; lorsque celui-ci est bien lavé, je le calcine dans un creuset de platine; son poids me donne la quantité d'acide chrômique.

Quant au potassium, je le dose à l'état de sulfate de potasse après l'évaporation à siccité de la liqueur dont j'ai séparé le protoxide de chrôme, le traitement du résidu par l'acide sulfurique et sa calcination.

C'est en suivant ce procédé que j'ai obtenu dans diverses opérations les nombres suivans :

Chlorure d'argent fondu.

Pour 1 gramme de sel, 0,795 de chlorure d'argent qui contiennent 19,41 pour 100 de chlore.

Pour 1g,50, 1,238 qui donnent 20,26 de chlore.

Pour 1 gr., 0,820 qui donnent 20,22 de chlore.

Pour 1 gr., 0,815 qui donnent 20,10 de chlore.

Protoxide de chrôme.

Pour 1 gr., 0,441 de protoxide de chrôme qui représentent 57,30 d'acide chrômique.

Pour 1 gr., 0,445, ou bien 57,82 d'acide chrômique.

Pour 1 gr., 0,448, ou bien 58,21 d'acide chrômique.

Pour 0,60, 0.268 qui donnent 58,03 acide chrômique.

Sulfate de potasse.

Pour 1 gr., 0,489 qui contiennent 21,88 de potassium.

La composition calculée de ce sel est :

Acide chrômique.......	58,35
Chlorure de potassium..	41,65
	100,00

Cette quantité de chlorure de potassium renferme elle-même :

Chlore.........	19,91
Potassium......	21,74
	41,65

J'ai trouvé :

Acide chrômique.....	58,21
Chlore.............	19,41
Potassium..........	21,88
	99,50

Toutes mes autres analyses s'accordent sensiblement avec ces nombres ; elles ont d'ailleurs été faites dans le laboratoire et sous les yeux de M. Dumas, qui les a suivies avec une bienveillance toute particulière ; ses

conseils et son expérience m'ont été souvent utiles, dans cette occasion comme dans beaucoup d'autres.

Je passe aux principales propriétés du bi-chrômate de chlorure de potassium.

L'action de l'eau est remarquable. Lorsqu'on met en présence de l'eau un cristal de bi-chrômate de chlorure de potassium, de rouge et transparent qu'il était il est devenu blanc et opaque; et si, lorsque le sel est dissous, on abandonne la liqueur à elle-même, on obtient bientôt, non pas des cristaux du sel employé, mais des cristaux de bi-chrômate de potasse. Ce dernier sel se produit, soit qu'on ait concentré la liqueur à l'aide de la chaleur, soit qu'on l'ait livrée à l'évaporation spontanée.

Si, au lieu d'employer de l'eau pure, on opère avec de l'eau préalablement chargée d'acide hydrochlorique, en ayant soin de ne pas mettre assez d'acide pour transformer l'acide chrômique en protochlorure, le bi-chrômate de potasse ne prend pas naissance, et le sel cristallise avec sa forme accoutumée.

Enfin, selon les quantités relatives d'eau et d'acide, on obtient un mélange des deux sels, etc.

L'eau est donc décomposée par le bi-chrômate de chlorure de potassium; son hydrogène se porte sur le chlore pour former de l'acide hydrochlorique qui devient libre, tandis que son oxigène va s'unir au potassium.

Cette réaction, bien que pouvant être prévue de prime abord, est intéressante; elle donne naissance précisément aux produits employés avant la formation du bi-chrômate de chlorure; de sorte que pour l'exprimer

atomiquement, il suffira de reproduire les nombres que j'ai inscrits plus haut, moyennant une transposition.

Atomes employés.		*Atomes produits.*	
2 at. acide chrômique.....	1304	2 at. acide chrômique	1304
1 at. chlorure de potassium	931	1 at. potasse........	589
1 at. eau................	112	2 at. acide hydrochlor.	454
	2347		2347

On voit que les élémens se sont remis en présence pour produire le bi-chrômate de chlorure, lequel reprendra naissance si l'on corrige l'action oxidante de l'eau par une quantité convenable d'acide hydrochlorique.

Il n'est donc pas possible de purifier ce sel par la cristallisation; on est obligé de le comprimer entre des doubles de papier joseph; et encore, dans mes nombreuses analyses, ai-je presque toujours obtenu un petit excès de chlore.

Le bi-chrômate de chlorure de potassium est un sel qui cristallise très bien; ses cristaux sont des prismes droits à base rectangulaire; leur couleur est celle du bi-chrômate de potasse; ils ne sont nullement déliquescens.

Quant à ses autres propriétés, il est inutile de les énoncer, car ce sont celles de l'acide chrômique et du chlorure de potassium; ainsi, en présence de l'acide sulfurique, il donne un dégagement de bi-chlorure de chrôme, etc.

J'ai indiqué le moyen vraiment économique de préparer ce sel; ce moyen n'est pas le seul; on peut l'obtenir aussi, et d'une manière plus directe, en mélangeant

2 at. d'acide chrômique avec 1 at. de chlorure de potassium, pourvu qu'on ait soin de rendre la liqueur acide par l'acide hydrochlorique.

Ce sel prend encore naissance lorsqu'on traite le bi-chlorure de chrôme par l'eau saturée de chlorure de potassium, et ici toutes les conditions favorables à sa formation sont remplies puisque l'eau transforme le bi-chlorure de chrôme en acide chrômique et acide hydrochlorique.

La préparation facile de ce sel et sa composition pouvant le rendre utile aux arts qui se servent d'acide chrômique, je dois faire remarquer que si, au lieu d'employer le bi-chrômate de potasse, on fait usage, pour le produire, du chrômate neutre, les cristaux obtenus sont mêlés de cristaux de chlorure de potassium.

C'est en traitant le bi-chlorure de chrôme par l'eau saturée des divers chlorures métalliques, que j'ai obtenu les bi-chrômates de chlorure de sodium, de calcium, de magnésium, et celui d'hydrochlorate d'ammoniaque; les trois premiers sont déliquescens; le quatrième est beaucoup plus soluble que le bi-chrômate de chlorure de potassium; car la solubilité de ces sels, qui ont tous la même composition et les mêmes propriétés, paraît dépendre uniquement de celle des chlorures qui leur servent de base.

Le bi-chrômate d'hydrochlorate d'ammoniaque se confond par son aspect avec celui de chlorure de potassium; il a d'ailleurs la même forme cristalline. Son analyse m'a donné :

Acide chrômique......	65,5
Acide hydrochlorique..	23,5
Ammoniaque..........	10,8
	99,8

Voici sa composition calculée :

Acide chrômique......	66,0
Acide hydrochlorique..	23,2
Ammoniaque.........	10,8
	100,0

Je n'ai pas pu obtenir les bi-chrômates de chlorure, de barium et de strontium, les dissolutions saturées de ces chlorures précipitant par une addition d'acide hydrochlorique.

Quant aux autres chlorures, je n'ai pas cherché à les combiner avec l'acide chrômique; je regarde d'ailleurs cette recherche comme peu intéressante, car en admettant leur existence, qui est probable, leurs propriétés seront connues.

Bien que les sels que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie n'aient point encore d'analogues dans la science, leur existence est si naturelle, si logique, qu'elle rend bien probable celle d'autres combinaisons du même genre entre certains acides oxigénés et les chlorures servant de bases; de même, les rapports qui existent entre ces derniers et les cyanures, les sulfures, les fluorures, etc., ne portent-ils pas à penser qu'on doit obtenir avec ces corps et les mêmes acides oxigénés des combinaisons d'un assez grand intérêt? L'existence de tels composés

peut se prévoir, ce me semble ; car dans l'état actuel de la science, et surtout dans la partie qui nous occupe, il n'est point désormais de faits isolés ; tous se lient et s'enchaînent, et chaque observation nouvelle, loin d'infirmer en rien les lois qui doivent la régir, vient à son tour prendre la place que lui avait assignée à l'avance une saine théorie.

Sur *les Chlorures de Naphtaline ;*

Par M. Aug. Laurent.

(Présenté à l'Académie des Sciences le 4 mars 1833.)

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec sur de la naphtaline à la température ordinaire, il y a immédiatement une réaction très vive ; elle entre en fusion, et si le dégagement de chlore est rapide, il s'en volatilise une partie qui se condense sous la forme d'un produit nouveau, sur les corps environnans ; en même temps, il se dégage des vapeurs d'acide hydrochlorique. Lorsque la plus grande partie de la naphtaline est attaquée, la masse qui était liquide s'épaissit peu à peu ; il se dépose une matière blanche, grenue, et quelque temps après le tout se prend en une masse qui a la consistance de l'huile d'olive figée. Si toute la napthaline n'était pas attaquée, il faudrait chauffer doucement le vase dans lequel on opère, afin de la liquéfier de nouveau et continuer à faire passer le courant de chlore.

L'action terminée, le produit consiste en deux nou-

veaux composés, l'un solide, blanc et grenu, l'autre huileux, légèrement coloré en jaune et retenant en dissolution une certaine quantité du précédent.

Pour purifier la matière solide, que j'appellerai par la suite chlorure solide, il faut introduire le mélange dans un tube de verre fermé à une de ses extrémités, y verser quatre à cinq fois son volume d'éther et agiter le tout rapidement; l'éther dissout très facilement le chlorure huileux, tandis qu'il attaque à peine le chlorure solide; celui-ci le dépose au bout de quelques secondes; on décante la liqueur qui le surnage et on ajoute de nouveau de l'éther; on recommence trois ou quatre fois cette opération; enfin on jette le tout sur un filtre, on le lave avec un peu d'éther, et on l'exprime entre des feuilles de papier joseph.

Le chlorure ainsi préparé n'a plus besoin que d'être séché ou fondu pour être parfaitement pur.

J'ai déjà fait remarquer, en parlant de la préparation de la naphtaline au moyen de l'action du chlore sur le goudron, que si on prolongeait trop long-temps le courant, la naphtaline était attaquée à son tour et se transformait en un nouveau produit, qui est celui que je décris maintenant. Ce procédé est bon à employer, lorsque l'on veut en même temps extraire du goudron d'autres matières que je ferai connaître plus tard.

Je n'ai pas trouvé de moyen pour obtenir le chlorure huileux exempt de chlorure solide. Voici comment j'ai préparé celui que j'ai étudié.

Après avoir réuni les liqueurs éthérées, je les ai soumises à la distillation, de manière à chasser seulement la majeure partie de l'éther, et j'ai exposé le résidu à un

froid de 10° au-dessous de zéro. Il faut le laisser très long-temps à cette température, car il arrive souvent que le chlorure solide ne se dépose pas au bout d'une heure à — 10°, tandis qu'il cristallise à + 5 ou 10° après un ou deux jours de repos. Il est également nécessaire d'y laisser une petite quantité d'éther, afin de donner plus de fluidité à l'huile, et de permettre aux molécules du chlorure solide de se réunir pour cristalliser; j'ai ensuite décanté à l'aide d'une pipette le chlorure huileux et je l'ai soumis à une chaleur modérée afin d'en chasser le reste de l'éther.

Quoique le chlorure huileux se produise le premier par l'action du chlore, je vais d'abord décrire les propriétés du chlorure solide, car celles du premier doivent être modifiées par celles du second, puisqu'il en retient une certaine quantité en dissolution.

Chlorure solide de naphtaline.

Suivant son mode de préparation, il se présente ou sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, un peu brillante, ou sous celle de lames rhomboïdales, transparentes, ayant un éclat vitreux. Pour l'obtenir sous cette dernière forme, il faut le faire dissoudre dans l'éther bouillant et le laisser cristalliser par le refroidissement; mais comme il est lent à se dissoudre et qu'il exige une très grande quantité d'éther, il vaut mieux l'introduire dans un ballon fort et bouché à l'émeri, comme on en trouve depuis peu de temps dans le commerce, y verser 30 à 40 fois son volume d'éther, fermer le ballon, et assujétir le bouchon à l'aide d'un nouet

ficelé autour du col ; on le place ensuite dans un bain de sable dont on élève la température jusqu'à quelques degrés au-dessus du point d'ébullition de l'éther. Lorsque le chlorure est dissout, on laisse refroidir le ballon dans le bain de sable, et on obtient de beaux cristaux transparens ayant la forme de lames rhomboïdales. N'ayant opéré que sur une petite quantité, les cristaux que j'ai obtenus n'avaient pas assez d'épaisseur pour pouvoir en mesurer les angles. Examinés au microscope, ils m'ont paru appartenir au système prismatique oblique à base rhomboïdale. Les angles plans de la base sont d'environ 105 et 75°. Quant à l'inclinaison de celle-ci sur les pans du prisme, c'est à peine si j'ai pu m'assurer qu'elle ne leur était pas perpendiculaire.

La plupart de ces cristaux ont les angles obtus tronqués ; ils sont très cassans, et se laissent réduire en poudre à la manière des résines.

Ce chlorure est fusible à la température de 160° environ ; par le refroidissement, il se prend en une masse cristalline ; si on pousse la température plus haut, il entre en ébullition et se décompose ; il se dégage des vapeurs d'acide hydrochlorique ; on obtient un nouveau produit fusible et incristallisable, et dans le fond de la cornue, il reste une masse charbonneuse boursoufflée. Chauffé dans un courant de gaz ou dans un tube de verre incliné et ouvert à ses deux extrémités, il se volatilise sans décomposition.

Il est insoluble dans l'eau ; il possède une odeur forte, particulière. L'alcool bouillant en dissout une quantité excessivement petite, qu'il abandonne presque entièrement, par le refroidissement, sous la forme de petites

paillettes ; il est plus soluble dans l'éther, surtout à chaud. A l'air, il ne s'altère pas ; si on en fait fondre sur du papier et si on allume celui-ci, le chlorure brûle en même temps avec une flamme épaisse, fuligineuse et verte sur les bords ; mais seul il ne peut pas brûler, même à l'état de vapeurs.

Le chlore, le brôme et l'iode sont sans action sur lui.

Le potassium, à la température ordinaire ou en chauffant à peine, le décompose avec une petite explosion et production de lumière ; il se forme du chlorure de potassium et il se dépose une grande quantité de charbon ; et si l'on fait l'expérience dans un petit tube de verre, il se dégage un gaz qui brûle avec une flamme verte.

L'acide sulfurique à froid ne l'altère pas ; à l'aide d'une ébullition prolongée, il le décompose.

L'acide nitrique ne l'attaque qu'à l'aide d'une ébullition long-temps soutenue et le transforme en petits cristaux jaunâtres.

L'acide hydrochlorique et l'ammoniaque sont sans action. La potasse à froid ne paraît pas l'altérer ; à l'aide de l'ébullition elle se transforme en un nouveau composé cristallisable, et elle se change en chlorure de potassium.

Dans l'analyse publiée par M. Dumas, et dont mes nouveaux résultats ne diffèrent que par 0,6 pour 100 d'hydrogène en moins, on a pour la composition de ce chlorure :

Carbone........	44,69
Hydrogène......	3,12
Chlore.........	52,19
	100,00

J'ai analysé de nouveau ce composé, parce que la formule donnée par M. Dumas lui avait laissé quelques doutes, à cause du dégagement d'acide hydrochlorique qui a lieu pendant la réaction du chlore sur la naphtaline; mais comme la quantité d'hydrogène qu'il renferme (environ 2 pour 100) est très faible, j'ai porté toute mon attention sur le dosage de l'eau.

Je me suis servi de la méthode de M. Liebig; j'ai d'abord chauffé le tube, et par aspiration, au moyen d'un appareil convenable, j'y ai fait passer un courant d'air sec. En même temps j'ai calciné dans un creuset fermé de l'oxide de cuivre mêlé de cuivre, et pendant qu'il était encore chaud, j'y ai plongé l'extrémité ouverte du tube de verre non refroidi, puis j'ai incliné le creuset de manière à pouvoir introduire de l'oxide de cuivre sur 2 pouces de hauteur au fond du tube, et sur cette couche d'oxide, j'ai mis un petit fragment de baguette de verre; d'un autre côté, après avoir pesé le chlorure solide, je l'ai introduit dans une petite ampoule de verre très faible, et je l'ai fait tomber verticalement dans le tube sur le petit fragment de verre; elle s'est cassée et le chlorure s'est répandu sur la couche d'oxide de cuivre. Je me suis servi de cette ampoule afin que le chlorure ne puisse pas s'attacher en fondant aux parties supérieures et chaudes du tube. J'ai recouvert le chlorure avec l'oxide de cuivre chaud, en introduisant comme précédemment l'extrémité du tube dans le creuset incliné. J'ai ajusté le reste de l'appareil qui était monté d'avance, et j'ai chauffé de suite en portant la température jusqu'au ramollissement du tube, qui doit être en verre vert très épais et enveloppé d'une feuille de clinquant,

selon l'usage adopté par M. Dumas. Voici les résultats de cette analyse :

Matière............	0g,500
Acide carbonique....	0 ,816
Eau...............	0 ,112

Ce qui correspond à

		Atomes.	Rapport.
Carbone.......	0,22563	5905	10
Hydrogène....	0,01243	1990	3
Chlore.......	0,26194	1183	2
	0,50000		

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	45,1	45,3
Hydrogène...	2,5	2,2
Chlore......	52,4	52,5
	100,0	100,0

Par la formule $Ch^2 + C^{10} H^3$, on pourrait donner la théorie de la formation de ce composé en disant que 3 volumes de chlore en agissant sur un volume de naphtaline $C^{10} H^4$ le transforment en un chlorure particulier $Ch^2 + C^{10} H^3$, et dégagent 2 volumes d'acide hydrochlorique.

Je ferai voir tout-à-l'heure que la réaction n'est pas aussi simple, car il y a en même temps formation d'un composé huileux. C'est celui-ci que je vais maintenant décrire.

Chlorure huileux de naphtaline.

Ce chlorure, tel que je l'ai obtenu, se présente sous l'aspect d'une huile légèrement colorée en jaune, plus dense que l'eau, possédant une odeur semblable à celle du précédent. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. L'éther le dissout en toutes proportions.

Ses autres propriétés ne sont qu'approximatives, parce qu'elles sont modifiées par la présence du chlorure solide.

Je le crois volatil sans décomposition; du moins j'attribue le faible dépôt de charbon et le dégagement d'acide hydrochlorique qu'il donne par la distillation, au chlorure solide qu'il renferme; car le produit distillé est une huile qui a sensiblement les mêmes propriétés que le chlorure huileux et qui laisse déposer par un refroidissement à — 10°, une matière cristalline, qui est la même que celle que donne le chlorure solide.

A l'air, il ne peut brûler seul, il faut qu'il soit mêlé avec un corps combustible, du bois ou du papier; la flamme qu'il répand est verdâtre sur les bords et fuligineuse.

Le chlore réagit sur lui comme je vais l'indiquer plus bas. L'acide nitrique le transforme en une matière jaune visqueuse. Le potassium, même à l'aide de l'ébullition, ne paraît pas l'altérer, car il reste toujours une matière huileuse, et le chlorure de potassium formé peut-être attribué à la présence du chlorure solide.

La potasse paraît être également sans action; et si l'on voit au bout de quelques jours des cristaux se former, ils sont encore dus à l'altération du chlorure solide.

J'ai analysé ce composé en prenant les mêmes précautions que pour le précédent, et afin d'éviter les erreurs que l'on pourrait attribuer à la présence de l'eau ou de l'éther, j'ai opéré sur un chlorure que j'avais préparé sans le secours de ces corps étrangers; c'est-à-dire qu'après avoir fait passer le chlore sur la naphtaline, j'ai décanté à l'aide d'une pipette le chlorure huileux et je l'ai analysé, sans en avoir séparé une assez grande quantité de chlorure solide qu'il renfermait. L'analyse a donné les résultats suivans :

Matière...........	0g,623
Acide carbonique....	1 ,254
Eau...............	0 ,185

Ce qui correspond à

			Atomes.		
Carbone...	0,34673	=	907 ou	90	$= 7\ C^{10} + 2\ C^{10}$
Hydrogène.	0,02053	=	328	34	$= 7\ H^4 + 2\ H^3$
Chlore....	0,25574	=	116	11	$= 7\ Ch + 2\ Ch^2$
	0,62300				

Cette analyse fait voir que ce chlorure huileux peut se représenter par un mélange de

$$7 \text{ at. de } (C^{10}\ H^4 + Ch) + 2 \text{ at. de } (C^{10}\ H^3 + Ch^2).$$

$(C^{10}\ H^4 + Ch)$ serait la formule du chlorure huileux supposé pur, ou le véritable chlorure de naphtaline, analogue à la liqueur des Hollandais, formé par volumes égaux de chlore et de naphtaline.

Calculé d'après cette formule, il serait composé de

Carbone..........	60,9
Hydrogène.......	3,9
Chlore..........	35,2
	100,0

Il paraîtrait donc, d'après les analyses, que le chlore s'unit à une partie de la naphtaline sans la décomposer, tandis qu'il se combine avec les produits de la décomposition de l'autre partie. Cette double réaction m'ayant paru peu probable, j'ai examiné cette question d'une autre manière.

Ayant remarqué que plus on prolongeait l'action du chlore sur la naphtaline, plus on obtenait de chlorure solide, je pensai que celui-ci provenait de la réaction du chlore sur le chlorure huileux. Pour vérifier cette conjecture, après avoir purifié aussi bien que possible du chlorure huileux, j'y fis passer pendant long-temps un courant de chlore. L'attaque ne se fait que difficilement soit à cause de la viscosité de l'huile, soit à cause du peu de tendance que le chlore a pour la décomposer. J'arrêtai l'opération, lorsque l'huile fut devenue excessivement épaisse, et j'abandonnai celle-ci à elle-même à la température ordinaire, après y avoir ajouté un peu d'éther pour la rendre fluide. Au bout d'un jour, la liqueur se trouva prise en masse et je pus en séparer facilement la moitié de son poids de chlorure solide.

D'un autre côté, je fis réagir du chlore sur 4g,00 de naphtaline placée dans un petit ballon pesé d'avance. Lorsque celle-ci fut transformée en une matière en partie huileuse et en partie solide, je la pesai; elle avait

augmenté de $3_{g},50$. Je continuai l'action du chlore sur les $7^{g},50$; un jour après la matière étant en grande partie solide, fut encore pesée ; son poids était égal à $8^{g}50$.

Le premier poids $7^{g},50$ donnerait un mélange d'environ 1 atome de chlorure huileux et 1 atome de chlorure solide.

Le deuxième poids $8^{g},50$ donnerait un mélange d'environ 4 atomes de chlorure solide pour 1 atome de chlorure huileux. A l'aide de ces expériences, la formation de ces deux produits pourrait s'expliquer.

1 volume de naphtaline $C^{10}\,H^4$ en se combinant avec 1 volume de chlore, formerait le vrai chlorure de naphtaline $(Ch + C^{10}\,H^4)$. Si on traitait celui-ci par 2 vol. de chlore, il se décomposerait et donnerait les résultats suivans :

$$Ch^2 + (Ch + C^{10}\,H^4) = (Ch^2 + C^{10}\,H^3) + (H\,Ch),$$

c'est-à-dire qu'il se formerait un chlorure solide d'un hydrogène carboné particulier, et qu'il se dégagerait de l'acide hydrochlorique.

M. Dumas, en traitant l'hydrogène carboné du camphre artificiel de térébenthine, a obtenu des résultats analogues. Les uns et les autres rentrent dans ce que l'on sait de la liqueur des Hollandais, qui, formée d'abord de volumes égaux de chlore et d'hydrogène carboné, se modifie ensuite sous l'influence d'un excès de chlore.

Je ne me flatte pas d'avoir éclairci ce sujet difficile ; mais je crois pourtant avoir rendu probable l'existence du composé, à volumes égaux, de chlore et de naphtaline qui était indiqué par l'analogie. Quelque chimiste, plus heureux que moi, parviendra peut-être à l'obtenir pur.

Sur *quelques Propriétés de l'Acide nitrique* ;

Par M. H. Braconnot,

Correspondant de l'Institut.

Les essais qui vont suivre m'ont été suggérés par la lecture du mémoire de M. Pelouze, sur l'influence qu'exerce la présence de l'eau dans les réactions chimiques. Voici ce que dit ce chimiste de l'acide nitrique concentré : « Mêlé à l'alcool, il ne décompose pas le car-
« bonate de pot sse et agit avec énergie sur les carbo-
« nates de chaux et de strontiane. Ceux de baryte, de
« magnésie et de soude sont aussi attaqués, mais avec
« beaucoup plus de lenteur. »

Ces observations sont exactes ; mais si l'acide nitrique ainsi mélangé à l'alcool agit avec énergie sur le carbonate de chaux, en revanche j'ai reconnu que le même acide non mélangé d'alcool et bouillant n'exercé absolument aucune action sur des fragmens de marbre blanc, non plus que sur du carbonate de baryte en poudre, ce qui pourra paraître assez extraordinaire (1). Cette nullité d'action me semble pouvoir être expliquée par l'insolubilité des nitrates de chaux et de baryte dans l'acide ni-

(1) L'acide dont je me suis servi a été obtenu tout simplement par la distillation dans une cornue de verre munie de son récipient, d'un mélange de 500 grammes de nitrate de potasse et de 430 grammes d'acide sulfurique du commerce. Il a été ensuite purifié au nitrate d'argent et redistillé de nouveau.

trique concentré, et par l'affinité qui retient l'acide carbonique dans ses combinaisons.

En effet, je me suis convaincu de la parfaite insolubilité de ces nitrates dans l'acide nitrique concentré même bouillant; il suffit même de verser un peu de cet acide dans une dissolution de nitrate barytique faite à froid, pour en précipiter en grande partie ce dernier sel; et si, dans l'exemple cité par M. Pelouze, l'acide nitrique mêlé d'alcool agit sur le carbonate de chaux et sur le carbonate de baryte, c'est que dans cette circonstance ces sels trouvent dans l'alcool, aussi bien que dans l'eau, un dissolvant, et alors une vive effervescence a lieu.

Le carbonate de soude fondu, jeté en fragmens dans le même acide concentré, laisse à peine échapper quelques petites bulles d'acide carbonique; mais en y ajoutant de l'eau, ce dernier se dégage avec impétuosité.

L'acide nitrique concentré mêlé d'alcool qui, dans l'expérience de M. Pelouze, n'agit pas sur le carbonate de potasse, le décompose rapidement si on supprime l'alcool, ce que j'attribue à la solubilité du nitrate de potasse dans l'acide concentré; car j'ai vérifié que ce sel fondu est effectivement très soluble à froid dans ce dernier, et que la dissolution est abondamment précipitée par l'alcool.

J'ai jeté des fragmens de potasse caustique à l'alcool dans de l'acide nitrique concentré étendu de plusieurs fois son volume d'éther; ils y sont restés sans qu'il en résultât aucune réaction; mais il faut que la température ne soit pas élevée et qu'on n'agite pas trop le mélange, car autrement l'action s'établit avec violence et production de chaleur qui vaporise promptement l'éther, en sorte qu'il ne reste plus qu'une masse de nitrate de potasse.

Non-seulement l'acide nitrique concentré n'attaque point l'étain à froid, mais il n'a pas plus d'action lorsqu'on le fait bouillir avec ce métal. Il s'établit au contraire, comme on le sait, une des plus vives réactions quand le même métal est mis en contact avec l'acide nitrique affaibli.

La limaille de fer, ou, si l'on veut, des lames de fer plongées dans l'acide nitrique concentré, s'y conservent aussi sans la moindre altération avec tout leur brillant métallique, en sorte qu'elles se trouvent ainsi préservées de la rouille. Si on fait bouillir le même acide sur ces lames, et qu'ensuite on le sursature d'ammoniaque, il s'en dépose à peine quelques flocons insignifians d'oxide de fer.

L'acide nitrique concentré bouillant n'a aucune action sur l'argent. Je ferai aussi observer que le nitrate d'argent est parfaitement insoluble dans l'acide nitrique, et que la dissolution du sel métallique dans l'eau est abondamment précipitée par le même acide.

L'acide nitrique concentré que l'on fait bouillir sur du plomb divisé, n'en dissout point non plus la moindre trace; car si, après l'ébullition, on sature l'acide avec de l'ammoniaque et qu'on y ajoute ensuite de l'acide sulfurique, la liqueur reste parfaitement limpide. Au reste, le nitrate de plomb est si peu soluble dans l'acide nitrique, que sa solution aqueuse est en grande partie précipitée par cet acide; j'ai dû en conclure que celui-ci à l'état de concentration ne décomposerait pas le carbonate de plomb desséché : en effet, ce dernier n'a pas été décomposé.

Le cuivre, le zinc, le mercure et le bismuth sont vi-

vement attaqués par l'acide nitrique concentré, moins cependant qu'avec le même acide étendu; il est donc présumable que les nitrates de ces métaux sont solubles dans l'acide nitrique concentré; mais comme ils le sont moins dans l'alcool, et que le nitrate de mercure protoxidé ne s'y dissout point du tout, il doit en résulter qu'un mélange d'acide nitrique concentré et d'alcool n'aura aucune action sur le mercure, et qu'il n'agira que faiblement sur le cuivre, le zinc et le bismuth. C'est ce que j'ai vérifié.

Il m'a paru que les phénomènes observés par M. Pelouze peuvent recevoir à peu près la même explication. Ainsi la dissolution alcoolique bouillante d'acide racémique ou tartrique qui ne décompose point les carbonates, a pour cause l'insolubilité des tartrates dans l'alcool. L'acide acétique concentré mêlé d'alcool ne décompose point non plus le carbonate de potasse, fait qui a paru à M. Pelouze, bizarre et difficile à expliquer; cependant j'ai acquis la conviction que l'acétate de potasse est peu soluble dans un mélange d'acide acétique concentré et d'alcool, et que l'acétate de chaux ne se dissout pas mieux dans l'acide acétique concentré.

Les observations que je viens de présenter sur le mode d'action de l'acide nitrique suivant qu'il est concentré ou affaibli, pourront contribuer à agrandir le champ de l'analyse chimique en fournissant un moyen nouveau pour séparer plusieurs substances métalliques les unes des autres.

De la *Transformation de plusieurs Substances végétales en un principe nouveau;*

Par M. H. Braconnot.

On a vu qu'en général l'acide nitrique concentré agit moins énergiquement sur les corps inorganiques que lorsqu'il est affaibli. Il m'a paru qu'il en était de même à l'égard des substances végétales, et alors on peut obtenir avec la même matière organique des produits fort différens, comme si on avait affaire à deux acides très distincts. Il me suffira pour le prouver de faire connaître une nouvelle substance que j'ai obtenue par la réaction de l'acide nitrique concentré sur plusieurs principes immédiats des plantes.

On sait que l'acide nitrique affaibli dissout la fécule de pommes de terre en un liquide mucilagineux très soluble dans l'eau. On obtient un tout autre résultat avec l'acide nitrique concentré.

J'ai délayé cinq grammes de fécule avec une suffisante quantité de cet acide, et après avoir agité de temps en temps le mélange, il a offert aussi une dissolution mucilagineuse parfaitement transparente; mais celle-ci a été entièrement coagulée par l'eau en une masse blanche caséiforme, laquelle écrasée, bien lavée et desséchée, pesait exactement cinq grammes comme la quantité d'amidon employée.

Voici les principales propriétés que j'ai reconnu à cette matière :

Elle est blanche, pulvérulente, insipide, et ne rougit point le tournesol.

Si on la délaye avec de la teinture d'iode, celle-ci se décolore et on obtient une combinaison jaune.

Le brôme n'a aucune action sur cette matière. Elle se ramollit et s'agglomère dans l'eau bouillante, mais sans s'y dissoudre en aucune manière. Elle ne se dissout pas mieux lorsqu'on la fait bouillir avec l'acide sulfurique étendu de deux fois son poids d'eau; mais avec l'acide sulfurique concentré, on parvient à obtenir une dissolution parfaitement incolore qui n'est point précipitée par l'eau, et qui renferme une matière gommeuse. L'acide hydrochlorique concentré dissout facilement la nouvelle substance, surtout à l'aide d'une douce chaleur; mais elle en est entièrement précipitée par l'eau avec toutes ses propriétés.

Elle passe aisément à froid dans l'acide nitrique affaibli ordinaire; l'eau et les alcalis précipitent abondamment cette dissolution, qui peut produire de l'acide oxalique par l'évaporation, mais point d'acide mucique.

De tous les acides végétaux, l'acide acétique concentré paraît être le seul qui agisse sur la substance que nous examinons; il la dissout facilement surtout à l'aide de la chaleur, et peut même s'en charger d'une quantité telle, que la liqueur prend la consistance d'un mucilage épais, lequel, mis en contact avec l'eau, se coagule en une masse dure d'un blanc mat; mais en le faisant sécher à une douce chaleur, il laisse une matière vernissée qui n'est pas moins incolore que du verre blanc, et qui conserve sa transparence étant plongée dans l'eau; aussi ai-je essayé d'en faire de petites lentilles de microscope. Ce

mucilage acide, appliqué sur du papier ou tout autre corps, y laisse un enduit vernissé très brillant qui a un immense avantage sur celui que fournit la plus belle gomme : c'est qu'il résiste parfaitement à l'action de l'eau. De la toile imprégnée du même mucilage, puis desséchée, conserve la raideur et l'imperméabilité qu'elle a acquise, même en la faisant bouillir dans l'eau. Ces propriétés laissent entrevoir les avantages que la nouvelle substance pourra offrir aux arts. Au reste, le vinaigre de bois du commerce bouillant la dissout aussi; il est vrai que la liqueur se trouble un peu en refroidissant. L'ammoniaque est sans action sur la nouvelle substance; il en est de même de la dissolution de potasse caustique; cependant elle s'y agglomère et devient translucide; mais par l'ébullition on finit par obtenir une dissolution brunâtre de laquelle les acides précipitent la matière dissoute légèrement modifiée, car alors elle se liquéfie beaucoup plus aisément dans l'eau bouillante sans s'y dissoudre, et acquiert par la dessication la transparence de la gomme au lieu d'avoir l'aspect d'un blanc mat. L'alcool bouillant paraît avoir peu d'action sur la nouvelle substance; cependant la liqueur alcoolique devient légèrement lactescente en refroidissant.

Si on expose la même matière à la chaleur, elle s'enflamme avec beaucoup de facilité; il suffit même de la chauffer sur une carte pour qu'elle se charbonne rapidement aussitôt qu'elle commence à se liquéfier, sans que la partie de la carte exposée à la chaleur soit sensiblement endommagée. Distillée dans une petite cornue de verre, elle laisse environ le $\frac{1}{6}$ de son poids d'un charbon difficile à incinérer, comme celui de la fécule elle-même,

et fournit en outre un produit liquide brunâtre contenant beaucoup d'acide acétique.

Mise en contact avec une solution de sulfate d'indigo plus ou moins étendu d'eau, elle n'en change point la nuance et ne se colore pas sensiblement en bleu. Elle ne contracte point non plus d'union avec le sulfate ferrique.

J'ai éprouvé des difficultés pour désigner convenablement cette matière; comme elle m'a semblé participer un peu du ligneux, le nom de *xyloïdine* pourra peut-être lui convenir. On va voir que plusieurs autres substances végétales peuvent être métamorphosées en celle-ci en se dissolvant dans l'acide nitrique concentré.

Action de l'acide nitrique concentré sur le ligneux et sur les matières gommeuses.

La sciure de bois délayée avec de l'acide nitrique concentré s'y gonfle et s'y ramollit sans se dissoudre à froid; mais lorsqu'on expose le mélange à une certaine température, il ne se manifeste aucune effervescence, ce qui est remarquable, et on obtient promptement une dissolution mucilagineuse si épaisse qu'elle se fige en refroidissant; l'eau en sépare abondamment une matière parfaitement identique à celle que j'ai obtenue par la dissolution de l'amidon dans l'acide nitrique concentré. Le coton et le linge que l'on fait chauffer avec le même acide s'y dissolvent pareillement sans réaction apparente, et se trouvent aussi métamorphosés en xyloïdine; mais le sucre de canne, la mannite, le sucre de lait n'en fournissent point; seulement il se produit avec ces sucres une matière très amère que je n'ai point examinée. La

gomme adragante, la gomme arabique, l'inuline, ainsi que la saponine que j'ai trouvée dans l'écorce du gymnocladus canadensis (1), sous l'influence de l'acide nitrique concentré, se transforment en xyloïdine; il est vrai que celle-ci est accompagnée d'une matière très amère, ce qui pourrait faire soupçonner que ces substances gommeuses contiennent un principe sucré.

La pectine s'est aussi dissoute dans l'acide nitrique concentré en un mucilage duquel l'eau a précipité une matière abondante entièrement soluble dans l'ammoniaque affaiblie, et qui n'était autre chose que de l'acide pectique. Je n'ai pu obtenir de xyloïdine de la gomme de chiffons de linge obtenue par l'acide sulfurique concentré, non plus que de la gomme arabique préalablement traitée par le même acide, ce qui m'a paru assez particulier. Au reste, le mucilage de graine de lin n'en a fourni qu'une petite quantité.

Nancy, 8 mai 1832.

---

(1) Il me paraît qu'on pourrait substituer à la racine désignée sous le nom de saponaire d'Égypte, employée depuis long-temps dans l'Orient pour nettoyer les schals de cachemire et autres étoffes, l'écorce des rameaux et sans doute les feuilles du gymnocladus canadensis, grand arbre de 30 à 40 pieds de hauteur, à cîme ample et régulière, qui n'est jamais endommagé par les froids les plus rigoureux de nos hivers, et que l'on pourrait multiplier très aisément en détachant de l'arbre des racines horizontales, ce qui les fait pousser par le haut.

Sur *la Composition de l'Acide pyro-citrique*;

Par J. Dumas.

Il y a quelques années, M. Lassaigne fit connaître la production de ce nouvel acide et donna l'analyse de quelques-uns de ces sels, ainsi que celle de l'acide lui-même. Comme ses résultats ne s'accordaient point avec la théorie des proportions, il était clair, quant à l'analyse des sels, que M. Lassaigne avait négligé de tenir compte de l'eau de cristallisation que quelques-uns d'entre eux pouvaient contenir. En ce qui touche l'analyse élémentaire de l'acide, M. Lassaigne avait commis une erreur assez commune alors, en lui attribuant plus d'hydrogène qu'il n'en contient réellement. Comme les acides pyrogénés sont généralement pauvres en hydrogène, j'ai toujours regardé cette analyse comme exigeant une révision.

Je ne me suis pourtant pas décidé par ce seul motif à analyser de nouveau l'acide pyrocitrique : j'y ai été conduit en considérant l'anomalie que l'acide citrique nous offre relativement à la quantité d'eau qu'il retient quand il est desséché. On pouvait espérer que l'examen des produits qu'il donne à la distillation jetterait quelque jour sur cette circonstance unique dans l'histoire des acides.

On est d'ailleurs très frappé, quand on distille de l'acide citrique, de voir que la matière passe tout entière, pour ainsi dire, à la distillation, en laissant à peine un léger

résidu charbonneux. Cette circonstance indique une réaction simple; mais pourtant quel que soit le soin qu'on porte à la distillation, il reste constamment un peu de charbon. L'acide citrique le plus pur, distillé dans le vide, en fournit aussi bien que l'acide ordinaire distillé sous la pression de l'air.

L'aspect du produit de la distillation est fort remarquable : un liquide huileux en apparence accompagne le liquide aqueux et acide qui forme lui-même une partie considérable du produit. Mais ce liquide huileux n'a qu'une existence éphémère; il se détruit bientôt par la seule action de l'eau, à laquelle il cède beaucoup d'acide pyrocitrique, et plus vite encore sous l'influence des bases. En définitive, on ne trouve que de l'acide pyrocitrique et de l'eau parmi les produits liquides de la distillation, si l'on opère à l'air libre la saturation ou la purification de l'acide pyrocitrique.

Il se produit toutefois un autre corps qui a échappé à l'attention de M. Lassaigne : c'est une liqueur spiritueuse et volatile, d'une odeur qui rappelle celle de l'esprit pyroacétique. Polydore Boulay, qui en a reconnu la formation, en fera l'analyse et l'histoire, dès que l'accident grave qu'il a éprouvé, et qui prive la chimie depuis deux ans de son utile coopération, lui permettra de reprendre ses travaux de recherches. Nul doute que la connaissance exacte de cette liqueur ne jette beaucoup de jour sur la réaction qui procure l'acide pyrocitrique, et peut-être les acides pyrogénés en général.

L'acide pyrocitrique que j'ai analysé provenait de la distillation d'un acide citrique en beaux cristaux parfaitement dépouillés d'acide sulfurique. La liqueur dis-

tillée était étendue d'eau, saturée par le carbonate de soude pur, puis décolorée par le charbon de sang.

J'ai préparé avec cette liqueur le pyrocitrate de plomb que je voulais analyser, en versant goutte à goutte du nitrate de plomb dans la liqueur chaude et laissant un excès de pyrocitrate de soude dans le mélange. Par ce moyen on obtient du pyrocitrate de plomb un peu sableux, qui se lave mieux que celui qui se prépare à froid; ce dernier foisonne beaucoup plus et forme souvent une sorte de magna gélatineux.

Ainsi obtenu, le pyrocitrate de plomb a été lavé d'abord par décantation, puis sur un filtre; mais on s'est aperçu bientôt que ce sel est soluble, même à froid, en sorte que le lavage fournit toujours une liqueur chargée de plomb. On a donc dû s'arrêter quand plusieurs litres d'eau distillée avaient déjà passé sur deux ou trois grammes de sel, quoique la liqueur fût toujours chargée de plomb. Quelquefois, j'ai essayé de sécher le précipité et de le laver de nouveau, mais le résultat a été le même, le sel s'est encore dissous. A froid, la quantité de sel dissoute est faible, mais l'eau bouillante en prend bien plus et le laisse déposer en flocons par le refroidissement.

Le sel de plomb a été analysé par l'acide sulfurique après avoir été chauffé à 180° c. dans un bain d'huile que l'on mettait dans le vide pendant quelque temps. Pour l'analyse, le sel était mis dans une mince capsule en platine et arrosé d'acide sulfurique pur; on projetait ensuite par dessus la flamme d'une lampe à alcool, au moyen du chalumeau, en réglant la force et la direction du dard d'après la marche de l'évaporation de l'acide.

Quand la masse paraissait sèche, on chauffait la capsule à la lampe, par dessous, jusqu'au rouge; on pesait la capsule si le sulfate paraissait pur; puis on renouvelait l'action de l'acide sulfurique avec les mêmes précautions. Ordinairement la capsule ne varie pas de poids dans cette seconde épreuve.

0,500 de pyrocitrate de plomb ont donné
0,453
0,454 de sulfate de plomb, dans deux analyses faites sur un sel qu'on croyait bien lavé.

Ce sel desséché ayant été soumis à un nouveau lavage, on l'a analysé une seconde fois.

0,500 pyrocitrate de plomb relavé ont donné
0,450
0,451 de sulfate de plomb dans deux épreuves.

Pour plus de sûreté, on a préparé de nouvel acide, et après l'avoir converti en sel de plomb, on a décomposé celui-ci pour en retirer l'acide qui a servi à préparer un nouveau sel de plomb; mais dans cette série d'expériences on a substitué l'acétate de plomb au nitrate employé dans l'autre.

0,500 pyrocitrate bien lavé ont donné
0,4505 sulfate de plomb.

En considérant le pyrocitrate de plomb comme neutre, le poids atomique de l'acide serait égal 711, 706, 707, d'après les trois dernières épreuves. Comme ce poids s'est montré constant dans tous les essais, il n'est pas douteux qu'il faut le regarder comme exact.

Il est si facile d'analyser le pyrocitrate de plomb, que je donnerai seulement ici, en ce qui concerne le carbone, les résultats de l'analyse du dernier sel.

1 gramme de ce sel a fourni 0,119 eau et 0,661 acide carbonique; ce qui représente pour la composition de l'acide sec :

Carbone........	54,30
Hydrogène......	3,63
Oxigène........	42,07
	100,00

Ces nombres indiquent pour l'acide pyrocitrique la formule suivante (1) :

C^{10}.....	382,6	54,07
H^4.....	25,0	3,53
O^3......	300,0	42,40
	707,6	100,00

La présence d'une quantité d'hydrogène, qui est, comme on voit, assez faible, et la difficulté que l'on éprouve d'ailleurs à rattacher la composition de l'acide pyrocitrique à celle de l'acide citrique, m'ont engagé à

(1) Plusieurs chimistes, à l'exemple de M. Berzélius, ont adopté un poids atomique double de celui que M. Gay-Lussac avait assigné au carbone. J'ai conservé ici celui de M. Gay-Lussac, après quelque hésitation. Mais indépendamment de ma propre conviction, qui serait peu de chose, j'ai la certitude que les plus habiles chimistes de France considèrent le poids que j'indique ici comme plus probable que l'autre.

faire diverses épreuves pour constater exactement la proportion d'hydrogène que contient le sel de plomb.

Dans l'une d'elles, on a brûlé 2,207 de pyrocitrate de plomb, après avoir desséché le tube qui renfermait le mélange, au moyen du vide, à 115° c. La combustion dirigée comme à l'ordinaire a fourni 0,248 d'eau. Cette quantité était trop forte à cause de la vapeur aqueuse portée par l'air qui avait servi à balayer l'appareil. Dans une expérience comparative, on trouva que l'air avait dû fournir 0,012 d'eau, ce qui réduit 0,236 la quantité réelle qui provenait de la combustion de l'acide. D'après cela, l'acide pyrocitrique doit contenir 3,52 d'hydrogène pour 100, ce qui s'accorde exactement avec le calcul.

Pour faire rapidement ces sortes de déterminations, il suffit d'adapter un flacon plein d'eau à l'appareil de M. Liebig, quand la combustion est terminée, et d'aspirer l'air au moyen de l'écoulement de l'eau qui est réglé à volonté par un robinet. Après la première pesée du tube à chlorure de calcium, on le rajuste au flacon et on recommence. L'excès de poids qu'il acquiert doit être soustrait du résultat fourni par la première pesée. Le succès de cette méthode dépend uniquement du soin que je prends de diviser beaucoup les mélanges d'oxide de cuivre et de matière par de la tournure grillée; car avec de l'oxide de cuivre pur, il faut une succion plus forte que celle que représente la colonne d'eau que contient le flacon. Dans ce cas, on pourrait sans doute se servir de mercure.

En général, on peut dire qu'avec les précautions que l'on prend aujourd'hui pour éviter l'eau hygrométrique, et qui suffisent même sans l'emploi du vide, l'excès d'hy-

drogène observé tient à l'eau hygrométrique de l'air; aussi cet excès est-il à peu près constant, quelles que soient les matières et les quantités de matières soumises à l'analyse : il ne peut varier qu'avec l'état hygrométrique de l'air, qui lui-même ne varie guère dans la plupart des laboratoires.

Du reste, cet excès d'hydrogène ne suffit pas, en général, pour troubler les rapports atomiques, surtout si l'on a soin d'évaluer l'hydrogène d'environ 0,2 pour 100 plus bas que l'analyse directe ne l'indique.

L'acide pyrocitrique était évidemment sec dans le sel neutre analysé plus haut; cependant, pour en acquérir la conviction, on a voulu faire l'analyse d'un autre sel, et on a choisi le bipyrocitrate de plomb.

Ce sel se forme aisément quand on dissout le citrate dans un grand excès d'acide pyrocitrique et qu'on laisse cristalliser la liqueur convenablement concentrée.

Le bipyrocitrate de plomb est en petits cristaux légèrement jaunâtres. On l'a analysé par l'acide sulfurique avec les précautions indiquées plus haut.

0,600 de matière ont fourni 0,390 de sulfate de plomb, ce qui revient à dire que 1394 d'oxide de plomb étaient unis à 1522 d'acide, et par conséquent à deux atomes d'acide et un atome d'eau, ce qui ferait 1527, nombre qui diffère à peine du précédent.

On a fait l'analyse élémentaire du sel et on a trouvé pour 0,852 de matière, 0,791 d'acide carbonique et 0,172 d'eau; ce qui donne pour la composition de l'acide tel qu'il est dans le sel :

Carbone.......	49,6
Hydrogène.....	4,3
Oxigène.......	46,1
	100,0

Cette composition s'accorde très bien avec le poids atomique de l'acide aqueux indiqué par l'analyse précédente. En effet, on aurait ainsi :

C^{20}..........	765,2	50,08
H^{10}..........	62,5	4,08
O^{7}...........	700,0	45,84
	1527,7	100,00

Pour éviter toute incertitude sur le véritable état de l'eau, le sel a été desséché à 140° dans le vide sec.

On voit d'après cette analyse que ce bi-sel se laisse représenter par un atome de pyrocitrate de plomb neutre et anhydre combiné avec un atome d'acide hydraté, comme le sont ordinairement les acides organiques. On dirait un sel double de plomb et d'eau, les deux bases contenant chacune le tiers de l'oxigène de l'acide correspondant.

Ainsi la formule réelle de l'acide pyrocitrique est donc bien $C^{10} H^{4} O^{3}$, et cet acide en s'hydratant prend $H^{2} O$, comme à l'ordinaire.

Maintenant peut-on conclure de cette composition quelque chose relativement à la production de l'acide pyrocitrique ? Il serait prématuré de le faire tant qu'un produit sans doute essentiel, la liqueur spiritueuse signalée plus haut, n'aura pas été analysée d'une manière

exacte. Je laisse donc à Boulay le soin de terminer ce sujet, qui lui appartient en quelque sorte, puisque c'est lui qui a découvert la matière qui reste à étudier.

Recherches *sur l'Incoercibilité du Fluide magnétique ;*

Par M. de Haldat, D. M.

(Lues à la Société des Sciences de Nancy, le 25 mai 1830.)

Parmi les phénomènes du magnétisme, tous dignes d'admiration, aucun sans doute n'est plus merveilleux que la propriété dont paraît doué l'agent magnétique d'exercer son influence à travers les corps même les plus denses. Les physiciens qui ont dû examiner cette propriété avec plus de soin que le vulgaire, n'ayant généralement élevé aucun doute à cet égard, ont aussi reconnu dans cet agent, dans ce fluide, une faculté refusée à tous les fluides impondérables. La lumière en effet est dans sa marche arrêtée par une multitude de corps, modifiée par ceux qu'elle peut traverser ; le fluide électrique est plus ou moins exactement coercé par les substances vitreuses et résineuses, et le calorique lui-même, le plus énergique de tous, peut être retenu ou au moins retardé dans sa propagation. L'agent ou fluide magnétique jouirait-il donc seul du singulier privilége de se soustraire à une loi d'autant plus générale qu'elle n'est qu'une conséquence de l'impénétrabilité. Cette question

m'a semblé mériter un examen propre à suppléer au silence et l'on pourrait dire à l'inattention des physiciens à cet égard. De ce que l'influence magnétique s'exerce à travers des corps de peu d'épaisseur et d'une médiocre densité, en résulte-t-il en effet qu'il ne puisse éprouver aucune résistance de la part d'obstacles plus nombreux ou moins pénétrables? Pour l'affirmer il faudrait avoir déterminé toutes les conditions de cette question, ce qui jusqu'alors n'a pas été fait; mon but est de suppléer autant que je le pourrai au silence des physiciens à cet égard; j'indiquerai d'abord les procédés qui m'ont semblé propres à constater l'influence magnétique; je ferai ensuite connaître les effets des obstacles opposés à son action.

A. Le premier et le plus simple de ces procédés consiste à répandre uniformément sur la surface d'une glace mince, sous laquelle on a placé un barreau aimanté, de la limaille de fer menue, à la déterminer à prendre sur cette glace l'arrangement résultant de l'influence magnétique en lui communiquant quelques oscillations par le choc, à conserver ce tableau magnétique qui doit servir de terme de comparaison dans les expériences que l'on fait ensuite avec des lames de même épaisseur que la glace, mais différentes par leurs propriétés physiques et chimiques, sous lesquelles on place successivement le même barreau aimanté. Pour faciliter la conservation de ces tableaux, on peut en fixer les élémens en les transportant sur un carton imprégné de colle ou de vernis.

B. Le second procédé généralement usité pour la mesure de la force magnétique est celui de Coulomb. Une

aiguille de 12 à 15 centimètres de longueur, montée en agate, s'établit dans la direction du méridien magnétique sur une pointe d'acier très dure et très acérée, haute de deux décimètres et fixée à une table horizontale; on trace sur cette table la direction normale de l'aiguille, puis dans cette direction on place sur un support immobile un barreau aimanté qui répond au pôle nord ou sud de l'aiguille par son pôle opposé. La distance entre les extrémités polaires par lesquelles l'aiguille et le barreau se correspondent étant de 10 à 15 centimètres, elle permet d'interposer entre eux, dans le trajet de l'influence magnétique, les corps dont on veut éprouver la puissance pour la coercer. Le nombre des oscillations de l'aiguille par minute, sous l'influence du barreau avant et après l'interposition des corps, détermine la résistance qu'ils peuvent opposer à la propagation du magnétisme.

C. Le troisième procédé, plus expéditif que le second et cependant susceptible d'une exactitude suffisante, exige encore une aiguille semblable qui doit, au moyen d'une pointe d'acier, être établie sur un support formé d'un prisme de madrier de 15 à 20 centimètres de hauteur sur 25 centimètres carrés de surface. Au centre de ce madrier on fixe la pointe d'acier qui doit porter l'aiguille, et d'un rayon plus grand que la moitié de la longueur de cette aiguille on trace un cercle qui indique et mesure sa révolution; enfin un diamètre qui divise ce support en deux parties égales, sous un angle de 60 à 70° comptés du point où le diamètre divise le cercle, on fixe dans son prolongement un index en cuivre dont l'extré-

mité recourbée et acérée peut coïncider avec la pointe de l'aiguille et servir à déterminer sa position ; l'aiguille ainsi disposée se place avec son support sur une table solide de manière que sa direction normale coïncide avec le diamètre du cercle tracé sur le support. L'aiguille étant ainsi dans la direction du méridien magnétique, on trace à ce méridien une parallèle à une distance égale au sinus de l'angle formé par le rayon qui aboutit à l'index. C'est sur cette parallèle, et à une hauteur égale à celle du plan des oscillations de l'aiguille, que l'on établit un barreau magnétique qui doit par son pôle du même nom repousser l'aiguille et la faire coïncider avec l'index ; cela s'obtient en variant la distance jusqu'à ce que cette coïncidence ait lieu. L'équilibre stable de l'aiguille dans ce procédé dépendant de l'action opposée de la force attractive de la terre et de la force répulsive du barreau, on conçoit que toute cause capable de diminuer la force répulsive du barreau doit changer la position de l'aiguille, et par conséquent que si quelque corps pouvait intercepter l'influence magnétique, étant placé entre les pôles de ces aimans, ce changement dans la force magnétique serait le résultat de cette interposition. On vérifie la délicatesse de ce procédé d'investigation en faisant agir en faveur de l'action de la terre quelque petit fragment de fer qui rompt immédiatement l'équilibre.

On peut aussi varier ce procédé dont le résultat dépend de l'écartement de l'aiguille de sa direction normale, en employant la force attractive des pôles de noms différens, au lieu de la force répulsive des pôles du même nom, en variant aussi la portion de l'aimant par

lequel la déviation est opérée ; mais les résultats sont les mêmes, et la méthode préférable est celle qui admet l'interposition d'un plus grand nombre de corps entre les deux aimans. Si l'on voulait un appareil plus sensible encore, on pourrait employer un instrument analogue à celui que M. Le Baillif a nommé sydoroscope, employer une aiguille astatique, ou recourir au procédé de Haüy suivi par ce savant dans l'examen des forces magnétiques minimes. Mais quel que soit le mode employé, on doit se borner à écarter l'aiguille de 60 à 70° de sa direction normale, parce que pour augmenter l'angle de déviation il faut augmenter la force magnétique qui la produit, soit en employant des aimans plus puissans, soit en les faisant agir à une distance moindre, ce qui est également défavorable au résultat qu'on veut obtenir ; en outre on ne doit pas négliger l'emploi du microscope pour constater la coïncidence de l'index avec l'aiguille.

D. Le dernier des procédés que j'ai suivi pour examiner la question de l'incoercibilité du fluide magnétique, a l'avantage d'admettre dans le trajet de l'influence magnétique, des obstacles nombreux ou d'une grande épaisseur. J'emploie encore une aiguille semblable à celle désignée plus haut, montée de la même manière et pourvue d'un index. On la place dans la direction normale en faisant coïncider sa pointe avec celle de l'index, puis, à la distance la plus grande à laquelle un barreau puisse agir sur elle, on imprime à cet aimant un mouvement horizontal comprenant un angle de 25 à 30° dans un cercle dont le pivot de l'aiguille occupe le centre. Alors cette aiguille, pourvu qu'on soit en dedans des limites

dans lesquelles s'exerce l'influence magnétique, exécute de petites oscillations que l'immobilité de l'index rend très sensibles, et qui ont lieu dans la même direction que celles du barreau ou dans une direction opposée selon que le pôle présenté sera *homonome* ou *hétéronome*. D'après la loi de la propagation du magnétisme, on conçoit que si l'on attribue cette influence à l'action d'un fluide, son action étant près des limites de sa sphère d'activité au minimum de son intensité, la résistance que les corps interposés pourraient lui opposer produira des effets qui deviendront très sensibles. Aux aiguilles à pivot on peut substituer des aiguilles suspendues par de simples fils de cocon, mais on peut même donner aux aiguilles une très grande sensibilité en communiquant à la table qui les porte de légères percussions qui, la faisant sautiller, détruisent l'adhésion du contact.

Après avoir exposé les méthodes que j'ai employées pour constater l'influence des corps interposés dans le trajet de l'action magnétique, je rapporterai les résultats des expériences qui ont été faites en parcourant successivement les différentes classes de corps employés dans ces essais. L'impuissance des corps même les plus denses dans les circonstances communes, et lorsque leur épaisseur n'est pas très considérable, pour coercer l'action magnétique reconnue depuis l'origine de la science, pouvait sans difficulté faire admettre l'impuissance des corps moins denses tels que les gaz et même le vide. Cependant cette circonstance insolite a fixé l'attention des physiciens de l'Académie del Cimento, qui ont reconnu que l'influence magnétique se propage dans le

vide, même dans celui du baromètre, comme dans l'air atmosphérique. Les phénomènes observés dans les régions élevées de l'atmosphère par M. Gay-Lussac, prouvent suffisamment que l'interposition de l'air, lors même que la couche a une grande épaisseur, n'exerce sur la propagation de ce fluide aucune influence. Les expériences que l'on pourrait tenter avec d'autres gaz seraient inutiles à raison des masses trop peu considérables qu'il serait possible d'employer. Quant aux liquides, leur impuissance est assez prouvée par les observations faites avec la boussole dans les hautes mers et qui s'accordent parfaitement avec celles faites sur la terre.

La puissante énergie avec laquelle la matière de la chaleur agit sur les corps, le pouvoir qu'elle a d'éteindre la vertu magnétique dans les aimans naturels ou artificiels, a porté quelques physiciens à croire que la flamme en arrêterait les effets; mais depuis long-temps on s'est assuré que cette vertu se transmet à travers la flamme de l'alcool; j'ai constaté, comme il était facile de le supposer, que les flammes des huiles essentielles, d'éther, de soufre, de phosphore, offriraient des résultats qui ne différaient pas de ceux obtenus dans l'air à la température ordinaire. Ainsi, il y a tout lieu de présumer que si cet agent peut être coercé, on ne doit guère attendre cet effet que des corps solides; c'est pourquoi les substances de cette espèce ont été plus particulièrement employées dans nos recherches.

On a depuis long-temps fait un grand nombre d'expériences pour constater que l'aiguille aimantée est attirée et repoussée à travers des lames de verre, de bois, de

marbre, etc. (1). Mais comme on n'a jamais déterminé avec exactitude s'il y avait quelque diminution soit dans l'intensité ou le rapport des forces magnétiques, j'ai cherché à le reconnaître en rassemblant un grand nombre de substances d'une nature différente, disposées en lames d'épaisseur à peu près égale, telles que bois, corne, ivoire, marbre, verre, plomb, étain, zinc, antimoine, laiton, cuivre et argent. Sur ces lames superposées à un barreau aimanté, on a répandu, selon la méthode A, une couche mince de limaille de fer qui a reproduit la figure dont j'avais conservé le type, et avec une telle exactitude, que quelle qu'ait été la nature de la lame interposée, je n'ai observé aucune différence qu'on puisse attribuer à la résistance de ces corps. Ces expériences ont été variées en opposant les aimans par les pôles homonomes ou hétéronomes, en les établissant sur une même tige ou en les plaçant parallèlement entre eux et à une petite distance. Lorsque les substances employées ne sont pas en lames minces, on doit comparer les effets des barreaux avec des types obtenus à travers des lames de bois de même épaisseur. C'est ainsi que j'en ai usé pour le mercure, qu'on ne peut interposer qu'en l'enfermant dans des vases larges et plats.

La similitude parfaite des figures développées à travers des lames de diverses substances, fournit sans doute un argument favorable à l'incoercibilité du fluide magnétique. Mais à cause du peu d'épaisseur des corps employés dans ces expériences, nous ne considérerons cette

---

(1) Sigaud de Lafond, *Elémens de Physique*, *Traité de l'aimant*.

première espèce de preuve que comme un indice qui exige des argumens plus puissans ; nous les avons obtenus par la méthode des oscillations imaginée par Coulomb, et considérée par ce grand physicien comme le moyen le plus propre à mesurer et apprécier l'intensité des forces magnétiques. L'appareil étant disposé comme nous l'avons décrit B, et l'aiguille faisant sous l'influence du magnétisme terrestre 20 oscillations par minute, nous avons placé un barreau magnétique à une distance telle que le nombre des oscillations s'est élevé à 60 par minute, la distance entre les deux aimans étant alors de 15 centimètres ; nous avons pu dans cet intervalle, qui est le trajet de l'influence magnétique, placer les corps que nous considérions comme les plus propres à en diminuer l'action. L'amplitude des oscillations étant constamment la même, et le pivot soigneusement entretenu, j'ai successivement interposé des substances de nature différente et en nombre suffisant pour remplir la plus grande partie de la distance entre les deux aimans. Ces substances, généralement disposées en lames, n'ont jamais eu moins de deux décimètres carrés de surface, et souvent trois à quatre, c'est-à-dire que leur largeur surpassait au moins quatre fois l'étendue des excursions de l'aiguille, à l'exception du mercure, que l'on a été obligé de renfermer dans des vases de moindre étendue. Aux substances employées dans les expériences de l'article précédent, nous en avons ajouté quelques autres, telles que diverses lames de roches très dures, plusieurs sortes de marbres et différens liquides ; on ne s'est pas borné à une seule substance à la fois, on en a aussi rassemblé un certain nombre de nature différente, que l'on

a groupées, alternées de diverses manières, en sorte que parfois l'on avait plusieurs lames de la même substance, d'autres fois des lames de nature diverse pour former une même masse : des lames métalliques, des lames de verre, etc.; mais quelle qu'ait été la disposition de ces obstacles, le nombre des oscillations est demeuré invariablement le même dans le même temps.

La durée des oscillations étant l'effet composé de l'action de la terre et de celle du barreau magnétique employé, la constance de leur durée suppose que les corps interposés n'ont exercé aucune influence, et par conséquent que le fluide par lequel on explique la durée des oscillations n'en éprouve aucune résistance. Si donc quelque objection pouvait diminuer la force de cet argument, on ne pourrait la tirer que de la quantité médiocre des obstacles interposés qu'on pourrait encore considérer comme insuffisante pour coercer un fluide aussi subtil. C'est pour répondre à cette objection et rendre possible l'interposition d'un plus grand nombre d'obstacles, que j'ai eu recours à la méthode C. Comme on peut, en la suivant, faire coïncider l'aiguille avec l'index à la distance de 20 à 25 centimètres, les obstacles, dont la masse peut être ainsi doublée, ont été composés des mêmes substances déjà employées dans les expériences faites selon les méthodes A et B. Comme on l'avait déjà fait, on a encore réuni des substances de même nature et de nature différente; elles ont été assemblées de diverses manières sans que l'on ait pu observer la moindre différence dans la position de l'aiguille. En employant une aiguille portée par une paille et suspendue à un fil de cocon, on peut, à raison de sa grande mobilité avec un même ai-

mant, agir à une plus grande distance, et augmentant ainsi l'intervalle entre les deux aimans, interposer de plus grandes masses, mais le résultat est toujours le même. Quand on emploie des aiguilles d'une aussi grande mobilité, il faut les mettre sous des cloches de verre à l'abri des mouvemens de l'air; on peut alors opérer de deux manières pour vérifier l'influence des corps interposés : introduire les obstacles entre les deux aimans, lorsque la pointe coïncide avec celle de l'index, ou établir cette coïncidence après que les obstacles sont placés et les enlever subitement dans une direction perpendiculaire au plan des oscillations de l'aiguille, c'est-à-dire verticalement; mais tous ces procédés, propres sans doute à rendre sensibles les variations dans l'influence magnétique, n'ont jamais indiqué la moindre diminution dans son action.

La méthode D, dans laquelle les effets de l'influence magnétique sont sensibles à une distance beaucoup plus grande, a été employée pour constater si des masses bien plus épaisses de substances plus ou moins denses pourraient apporter quelque obstacle à la propagation du fluide magnétique. Dans cette méthode on place l'aiguille avec son index au nord d'une masse dont la dimension, dans la direction suivant laquelle on doit faire agir l'aimant, soit un peu moindre que la distance à laquelle il peut exercer son influence; et plaçant au sud le faisceau aimanté, on lui fait exécuter des oscillations pendant qu'on observe à la loupe la coïncidence de l'extrémité de l'aiguille avec l'index. Le faisceau que j'ai employé agissait très sensiblement à la distance de 1 mètre 75 centimètres; j'ai pu interposer des masses de pierre,

des blocs de marbre, de gypse, de granite d'un mètre et demi d'épaisseur, des piles de glaces formées de 50 lames sans que leur interposition ait jamais diminué sensiblement les effets de l'influence magnétique.

Jusqu'ici nous n'avons trouvé aucun corps capable de coercer l'influence magnétique, mais nous n'avons encore examiné ni le pouvoir du fer, auquel les physiciens l'attribuent généralement, ni celui des corps incandescens rangés dans la même classe par Newton. La solution de ces deux questions, que nous devons soumettre à un nouvel examen, décidera si l'incoercibilité de l'agent magnétique est une propriété universelle ou si elle admet des exceptions. Pour ce qui concerne le fer, l'expérience semble favorable à l'opinion générale, car si l'on introduit entre une aiguille et le barreau qui l'influence une lame de fer selon la méthode B, le nombre des oscillations diminue tellement que celles de nos aiguilles qui, sous l'influence combinée du magnétisme terrestre et d'un faisceau, donnaient 60 oscillations par minute, n'en donnaient plus que 36. La feuille de tôle employée était épaisse d'un millimètre. Plusieurs lames semblables ajoutées à la première n'ont rien changé à ce résultat, qui est encore demeuré le même quand on employait des lames doubles, triples et même décuples. La tôle d'acier est moins efficace que celle de fer pour affaiblir l'influence magnétique, et la fonte l'est moins encore lors même qu'elle a beaucoup d'épaisseur. Ces résultats sont confirmés par ceux qu'on obtient au moyen du procédé C, dans lequel nous voyons l'aiguille éloignée de la direction normale par l'action attractive du barreau aimanté, se rapprocher de cette direction dès

qu'on interpose dans le trajet de l'influence magnétique des lames de fer, d'acier ou de fonte.

Ce sont les faits analogues connus depuis si long-temps, mais exagérés par les physiciens, qui, sans doute, les ont portés à considérer le fer comme doué de la propriété de coercer le fluide magnétique ; mais en les examinant sans prévention, il est évident que ce métal ne jouit pas de cette propriété dans le sens absolu, d'abord parce que le nombre des oscillations de l'aiguille influencée à travers une lame de fer n'est pas réduit à zéro mais seulement diminué ; que l'aiguille attirée hors de la direction normale par un aimant, ne fait que s'en rapprocher lorsqu'on interpose entre elle et l'aimant qui l'influence, une lame de fer, de fonte ou d'acier, lors même qu'elle a 4 ou 5 millimètres d'épaisseur, enfin parce qu'une aiguille dans sa direction normale est influencée à travers une lame de fer comme elle le serait sans l'interposition de ce corps, si cette lame est placée à une distance suffisante de l'aiguille et de l'aimant pour que ni l'une ni l'autre de ces puissances magnétiques n'y puisse développer un magnétisme capable de modifier son action directe sur l'aiguille, ce que l'on peut obtenir, comme je l'ai fait, en interposant entre une aiguille sensible et un aimant que l'on fait mouvoir horizontalement, selon la méthode D, une lame de fer de 1 mètre carré de surface et de 4 millimètres d'épaisseur, placée à la distance d'un demi mètre de l'un et de l'autre.

Cette expérience, qui détruit l'hypothèse de ceux qui reconnaissent au fer la propriété de coercer l'influence magnétique, nous semble encore expliquer le fait que

nous venons de rapporter, en considérant qu'un aimant ne peut être en présence d'un corps susceptible de magnétisme sans l'y développer, si la distance qui les sépare n'affaiblit pas son action au point de la rendre impuissante; et que dans les cas où le magnétisme se développe dans la lame interposée, ce magnétisme, neutralisant celui de l'aimant, favorise ainsi celui de la terre. Mais ce qui prouve invinciblement que ces perturbations dont nous avons parlé sont produites par le magnétisme développé dans le fer interposé, c'est qu'une aiguille placée au centre d'un vase cylindrique de fer, s'affole si on applique le pôle d'un aimant à la surface extérieure de ce vase, et obéit au contraire à l'influence de l'aimant dès qu'on le place à une certaine distance de ce même vase. Mais ce qui semble dissiper toute espèce de doute sur l'influence du fer interposé dans le trajet magnétique, c'est que la présence de ce fer augmente l'attraction ou la répulsion selon qu'il se trouve placé entre des pôles de même nom ou de nom différent.

Après avoir ainsi constaté l'impuissance du fer pour coercer le fluide magnétique, au moins dans le sens absolu, je passe à l'influence des corps incandescens dont Newton a admis l'efficacité, et sur laquelle les physiciens ont jusqu'alors gardé le silence. L'examen de ce fait a exigé des expériences nombreuses et pénibles, mais une assertion de ce grand physicien ne pouvait être révoquée en doute avant d'avoir interrogé la nature. Quoiqu'au premier aperçu il semble facile d'employer les diverses méthodes précédemment exposées, la difficulté de conserver pendant un temps suffisant les corps à l'état incandescent lorsqu'on veut les interposer dans le trajet

de l'influence magnétique, et en même temps la nécessité de soustraire l'aiguille à une température capable d'attirer son magnétisme et aux courans d'air qui pourraient l'agiter, doit donner la préférence à la méthode C. Ayant donc disposé deux appareils conformément à ce procédé, j'ai préparé diverses substances propres à être introduites dans le trajet magnétique, j'en ai varié les épaisseurs et les densités; j'ai employé successivement des substances terreuses et métalliques, des corps simples et des composés; mais, soit que je les aie introduits entre des aimans agissant par attraction ou par répulsion, je n'ai jamais observé le moindre changement qui puisse légitimer l'opinion du grand physicien dont le temps a confirmé presque toutes les observations. Voici l'énumération des corps qui ont été interposés, avec l'énoncé de leur dimension :

1° Une brique cuite de	centim.	25 sur	17 *id.*	épaiss. 3,0 c.
2° Une assiette de poterie vernissée	diam.	24	0	0,8 mill.
3° Une assiette de porcelaine	diam.	25	0	0,9
4° Une lame de glace		25	25	0,5
5° Une lame de zinc		30	30	0,6
6° Une lame de laiton		26	26	0,3
7° Une seconde		26	27	0,6
8° Une lame de cuivre		25	25	0,4
9° Une assiette d'argent	diam.	22	0	0,3

Toutes ces substances, à l'exception du zinc, chauffées au rouge, ont été placées dans le trajet de l'influence magnétique ou enlevées subitement après y être demeurées quelques instans; sans que l'aiguille, dont la position avait été exactement déterminée, ait varié sensiblement. J'avais espéré trouver dans le procédé des figures magnétiques, un autre moyen d'apprécier l'influence de l'incan-

descence des corps sur la propagation du magnétisme; mais la propagation rapide du calorique et la propriété qu'il a d'altérer le magnétisme dans les corps qui le possèdent, ont rendu toutes les tentatives de ce genre infructueuses.

Des faits rassemblés dans ce mémoire, il résulte :

1° Que l'agent ou fluide par lequel on explique les phénomènes magnétiques est incoercible dans l'état actuel de la science;

2° Que le fer considéré comme présentant une exception à cette loi, ne coerce l'influence magnétique qu'en acquérant lui-même l'état magnétique;

3° Que l'incandescence ne donne pas aux corps le pouvoir de coercer l'influence magnétique.

MÉMOIRE *sur l'Acide malique artificiel de Schèele;*

PAR M. R. T. GUÉRIN VARRY.

Lu à l'Académie des Sciences le 29 avril 1833.

Dans un mémoire sur les gommes, que j'eus l'honneur de lire à l'Institut dans le mois de novembre 1831, j'annonçai les doutes que j'avais sur l'identité de l'acide malique artificiel de Schèele avec l'acide malique que

l'on extrait des végétaux. A cette époque, je n'avais fait qu'un petit nombre d'expériences qui, cependant, me permettaient de distinguer le premier de ces acides de tous ceux que l'on connaît aujourd'hui. Depuis la lecture de ce mémoire, je me suis occupé de nouvelles recherches sur ce corps, et c'est leur résultat que je vais présenter à l'Académie.

Schèele est le premier qui ait vu qu'il se formait un acide particulier qu'il nomma malique, lorsqu'on faisait agir l'acide nitrique sur la gomme dans des circonstances déterminées. Fourcroy et Vauquelin appuyèrent les conclusions de l'illustre Suédois par de nouvelles expériences. Depuis les travaux de ces chimistes, je ne sache pas qu'on ait rien publié tendant à constater l'identité de ces deux acides. A la vérité, M. Berzélius, dans son *Traité de Chimie*, annonce que M. Vogel a trouvé que l'acide préparé avec le sucre et l'acide nitrique n'était pas le même que l'acide malique des plantes.

M. Liebig, dans son travail sur la composition de l'acide malique cristallisable des végétaux, parle d'expériences faites par M. Trommsdorf sur les substances diverses comprises sous le nom d'acide malique; il exprime le désir que le chimiste allemand publie ses recherches, dont je n'ai aucune connaissance.

On trouve dans la plupart des Traités de chimie que l'action de l'acide nitrique sur la gomme, le sucre, l'amidon, et sur une foule de substances, détermine la formation de l'acide malique.

Lorsque Fourcroy et Vauquelin firent connaître leurs expériences en 1801, l'acide malique n'avait pas été obtenu à l'état cristallin, et la chimie organique était si

peu avancée, qu'ayant trouvé plusieurs propriétés communes aux deux acides dont il s'agit, ils les confondirent l'un avec l'autre sans en avoir fait l'analyse. Mais aujourd'hui qu'on a réussi à faire cristalliser l'acide malique des plantes, et que ses propriétés sont parfaitement connues, j'ai pensé qu'il y aurait quelque intérêt à examiner de nouveau l'acide malique artificiel, acide qui se produit dans beaucoup de circonstances.

Remarque. Je dois, avant d'exposer mes recherches, prévenir que l'acide nitrique dont j'ai constamment fait usage, avait pour densité 1,339 à 10°, et que tous les filtres que j'ai employés ont été lavés préalablement avec de l'acide hydrochlorique faible.

Acide oxalhydrique.

En analysant le sel neutre que forme le protoxide de plomb avec cet acide, j'ai trouvé :

Composition.

	Poids.	Atômes.	Calculé.
Oxigène......	64,57	6	63,62
Carbone......	31,35	4	32,42
Hydrogène....	4,08	6	3,96
	100,00		100,00

L'analyse d'un sel de zinc renfermant trois atomes d'acide et deux atomes d'oxide m'a donné :

Composition.

	Poids.	Atomes.
Oxigène.........	63,21	6
Carbone.........	33,14	4
Hydrogène.......	3,65	6
	100,00	

La moyenne de ces deux analyses est :

	Poids.	Atomes.	Calculé.
Oxigène	63,89	6	63,62
Carbone......	32,25	4	32,42
Hydrogène....	3,86	6	3,96
	100,00		100,00

D'après l'analyse de l'acide malique des végétaux faite par M. Liebig, il renferme :

	Poids.	Atomes.	Calculé.
Oxigène	55,879	5	55,888
Carbone......	41,238	5	42,718
Hydrogène....	2,883	2	1,394
	100,000		100,000

Ces analyses montrent combien l'acide malique artificiel diffère par sa composition élémentaire de l'acide malique des plantes.

Compositions équivalentes.

		Atomes.
	Acide oxalique anhydre.	2
	Hydrogène	6
ou		
	Acide oxalique sur-hydraté. . .	1
	Carbone	2
ou		
	Acide acétique	1
	Oxigène.	3
ou		
	Acide formique.	1
	Hydrogène	2
ou		
	Acide tartrique hydraté	1
	Oxigène	1
ou		
	Hydrogène bi-carboné	2
	Acide carbonique.	2
	Eau.	2
	Oxigène	2

Cet acide pouvant être représenté par de l'acide oxalique et de l'hydrogène, j'ai cru devoir le nommer *oxalhydrique*.

100 p. d'acide oxalhydrique neutralisent une quantité d'oxide qui contient 10,603 d'oxigène, c'est-à-dire un sixième de celui de l'acide.

Il ne m'a pas été possible de l'obtenir à l'état anhydre.

Acide oxalhydrique hydraté.

Composition.

	Poids.	Atomes.	
Acide oxalhydrique.	94,35	2	1886,3816
Eau...............	5,65	1	112,4796
	100,00		1998,8612

L'oxigène de l'acide est à celui de l'eau : : 12 : 1, rapport qui est le double de celui de l'oxigène de l'acide à l'oxigène de la base dans les sels neutres.

On peut regarder cet acide comme un bi-sel dans lequel l'eau fait fonction de base.

Propriétés. Il a la consistance d'un sirop fort épais; il est incolore et inodore. Sa saveur a beaucoup d'analogie avec celle de l'acide oxalique.

Sa densité est 1,416 à 20°.

Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool.

Il est très peu soluble dans l'éther froid ou bouillant.

L'huile de térébenthine ne le dissout pas à froid ; elle lui donne une consistance plus sirupeuse ; bouillante, elle n'en dissout que très peu.

Il est très déliquescent, et lorsqu'après avoir absorbé de l'eau à l'air sa densité est réduite à 1,375, il bout à 105°.

La perte qu'il éprouve quand on le chauffe avec du massicot sec, est la même soit que le massicot soit dans la proportion strictement nécesssaire pour neutraliser l'acide sec, soit qu'il se trouve en excès.

Cet acide hydraté ayant été abandonné dans un flacon bouché à l'émeri, a laissé déposer au bout d'un mois des cristaux ayant une forme semblable à celle de l'acide oxalique. Ils diffèrent essentiellement de ce dernier acide par leurs autres propriétés, et jouissent de toutes celles de l'acide oxalhydrique. Je suis porté à croire que c'est de l'acide oxalhydrique cristallisé. Cependant, comme je n'avais pas assez de ces cristaux pour les soumettre à l'analyse, je n'ose prononcer sur leur identité avec cet acide.

L'acide oxalhydrique hydraté forme avec les bases salifiables des sels parfaitement caractérisés.

Il précipite les eaux de chaux, de strontiane et de baryte ; ces précipités sont dissous par un léger excès de cet acide. Ce caractère lui est commun avec l'acide tartrique dont il est distingué parce qu'il ne précipite pas comme ce dernier une dissolution concentrée de potasse ou d'un sel de cette base ; mais il ne peut être confondu avec l'acide malique des végétaux qui ne donne pas de précipités avec ces trois alcalis.

Le sous-acétate, l'acétate, le nitrate de plomb et le nitrate d'argent sont précipités en flocons volumineux incolores par cet acide.

Il dissout à froid le zinc et le fer avec dégagement d'hydrogène. Il n'a aucune action sur l'étain soit à froid soit à chaud.

La dissolution qu'on obtient en exposant cet acide à l'air humide n'était pas altérée au bout de trois mois ; la température avait varié de 18° à 25°.

Si la dissolution est étendue d'eau, alors elle s'altère au bout de quelques jours en se couvrant de moisissures.

1 p. d'acide oxalhydrique a été mise avec 3 p. d'acide nitrique dans un flacon auquel on n'avait laissé qu'une très petite ouverture ; ce mélange fut abandonné pendant un mois à la température ordinaire, en ayant soin de l'agiter tous les jours : au bout de ce temps il se déposa beaucoup d'acide oxalique parfaitement cristallisé. Il y eut dégagement de deutoxide d'azote et d'acide carbonique.

Traité à chaud par l'acide nitrique, il se convertit en acide oxalique sur-hydraté et en acide carbonique ; ce qu'il est facile de concevoir d'après la deuxième composition équivalente.

Atomes réagissans.

1 atome d'acide oxalhydrique $= (\ddot{C}\dot{C} + 3\,\dot{H}H) + C^{2}$
1 atome d'acide nitrique.... $= \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{AzAz}$

Atomes produits.

1 atome d'acide oxalique sur-hydraté $= (\ddot{C}\dot{C} + 3\,\dot{H}H)$
2 atomes d'acide carbonique...... $= 2\,\ddot{C}$
1 atome d'azote.................. $= Az$
1 atome de deutoxide d'azote...... $= \dot{A}z$

Tels sont les résultats théoriques.

L'expérience donne bien les divers produits énoncés, seulement on obtient plus d'acide carbonique que n'indique la théorie, par la raison que l'acide nitrique réagit sur l'acide oxalique.

Pour faire cette expérience, on mêle 2 p. d'acide nitrique avec 1 p. d'acide oxalhydrique dans un appareil

distillatoire convenable, on porte lentement le liquide à une très légère ébullition.

Chauffé avec 1 p. d'acide sulfurique concentré étendu de son poids d'eau, il donne de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux.

L'acide sulfurique et le peroxide de manganèse aidés d'une faible chaleur transforment l'acide oxalhydrique en acide formique. C'est ce que fait voir la quatrième composition équivalente.

Atomes réagissans.

2 atomes d'acide oxalhydrique. $= 2\ O^3\ C^2\ H^2 + 2\ C\ddot{C} + H^8$
6 at. de peroxide de manganèse $= 6\ \ddot{M}N$
6 atomes d'acide sulfurique.... $= 6\ \dddot{S}$

Atomes produits.

2 atomes d'acide formique.................. $= 2\ O^3\ C^2\ H^2$
4 atomes d'eau .... $= 4\ \dot{H}H$
6 atomes de sulfate de protoxide de manganèse $= 6\ \dddot{S}\ \dot{M}N$
4 atomes d'acide carbonique................ $= 4\ \ddot{C}$.

On mélange dans une cornue munie d'un matras tubulé, 1 p. d'acide oxalhydrique avec 1 p. d'eau, 2 p. de peroxide de manganèse pulvérisé et 2 p. $\frac{1}{2}$ d'acide sulfurique concentré qu'on étend de 2 p. d'eau. Il est nécessaire que le volume de la cornue soit au moins quatre ou cinq fois celui du mélange, parce que la matière se boursouffle. On chauffe lentement la liqueur jusqu'à ce qu'elle bouille. On obtient un liquide acide, incolore, ayant parfois une odeur particulière pénétrante qu'il

perd en le saturant par du carbonate de soude, et distillant le sel qui en résulte avec de l'acide sulfurique.

Cet acide a l'odeur de celui des fourmis. Mis avec du deutoxide de mercure, il dégage à une douce chaleur de l'acide carbonique; il en est de même avec les nitrates d'argent et de mercure. Dans tous les cas les métaux sont réduits.

Avec le deutoxide de cuivre il donne un sel bleu verdâtre, cristallisant en prismes hexaëdres aplatis.

L'acide hydrochlorique n'a aucune action à froid sur l'acide oxalhydrique ; à chaud, la liqueur devient jaune sans dégagement de gaz.

A 106°, il commence à jaunir, et il éprouve une altération.

Chauffé dans un appareil distillatoire, il se boursouffle considérablement et donne tous les produits qu'on obtient en distillant les substances organiques non azotées. Le charbon qui reste dans la cornue est très volumineux et difficile à incinérer.

Préparation. On mêle 1 p. de gomme arabique avec 2 p. d'acide nitrique étendu de la moitié de son poids d'eau dans une retorte d'un volume quadruple de celui du mélange, et munie d'un ballon tubulé. On chauffe peu jusqu'à ce que toute la gomme soit dissoute ; lorsqu'on aperçoit des vapeurs nitreuses, on enlève le feu : il se produit un grand dégagement de deutoxide d'azote. Quand ce dégagement a cessé, on tient la liqueur en ébullition lente pendant 1 heure ; on l'étend de quatre fois son poids d'eau, on y verse de l'ammoniaque jusqu'à parfaite neutralisation, puis une dissolution de nitrate de chaux, afin de précipiter l'acide oxalique qui

se forme presque toujours en petite quantité. Le liquide jaune rougeâtre ayant été filtré, est précipité par l'acétate de plomb; le précipité est jeté sur un filtre qu'on lave jusqu'à ce que la liqueur ne noircisse plus par l'hydrogène sulfuré; ce précipité est ensuite décomposé par un courant de ce gaz lavé, ou par de l'acide sulfurique étendu de 6 fois son poids d'eau.

L'acide ainsi obtenu est coloré en jaune; on le fait évaporer à une douce chaleur. Quand la dissolution est suffisamment concentrée, on la neutralise par de l'ammoniaque, puis on l'évapore jusqu'à ce qu'elle commence à cristalliser. Les cristaux qu'on obtient paraissent noirs; on les décolore par le charbon animal purifié. Le liquide décoloré est précipité par l'acétate de plomb, et on continue comme nous venons de l'indiquer.

La dissolution acide qu'on se procure ainsi est évaporée presque jusqu'à consistance sirupeuse; alors on achève l'évaporation dans le vide sec sous le récipient de la machine pneumatique.

Il faut avoir soin de ne pas pousser trop loin l'évaporation, car il arrive une époque où l'acide devient jaune; il éprouve alors un commencement de décomposition.

Dans cet état, le résidu contient un atome d'eau sur deux d'acide.

1000 p. d'arabine traitées par 2000 p. d'acide nitrique ont donné pour maximum d'acide oxalhydrique 2,8 p.

Si l'on remplace l'arabine par le sucre ou l'amidon, on forme un acide parfaitement identique à l'acide oxalhydrique. Cette identité a été constatée par l'analyse élémentaire des acides fournis par le sucre et par l'amidon.

1000 p. de sucre traitées par leur poids d'acide nitrique ont donné pour maximum 3,5 p. d'acide oxalhydrique, tandis que l'amidon a donné 3,1 p.

MM. Thenard et Berzélius parlent de plusieurs autres substances qui, chauffées avec de l'acide nitrique, fournissent de l'acide malique; telles sont les sucres de raisin, de champignon, la mannite, la pollenine, les huiles grasses, etc., etc.; il est probable, quoique je n'aie pas fait d'expériences, que cet acide est le même que celui que je viens de décrire.

D'après M. Berzélius, il se produit un acide particulier qu'il regarde comme différent de l'acide malique, lorsqu'on fait agir l'acide nitrique sur le sucre à la température ordinaire.

Pour faire l'expérience, on met 1 p. de sucre avec 1 p. d'acide nitrique fumant étendu de son poids d'eau, et on laisse digérer la masse jusqu'à ce qu'elle ait acquis une couleur jaunâtre.

Voulant savoir si cet acide était le même que celui qui se forme à l'aide de la chaleur, j'ai répété deux fois l'expérience en suivant le procédé indiqué par cet illustre chimiste. Je n'ai pu découvrir aucune trace de l'acide dont il parle.

Dans une première expérience, j'ai laissé digérer les matières pendant 4 jours, au bout desquels la liqueur fut jaunâtre.

Dans une seconde, je les abandonnai pendant un mois, en ayant soin de les agiter de temps à autre.

Oxalhydrates.

Bi-oxalhydrate d'ammoniaque.

Composition.

	Poids.	Atomes.
Acide oxalhydrique....	89,49	2
Ammoniaque.........	5,14	1
Eau.................	5,37	1
	100,00	

Il cristallise en prismes quadrangulaires transparens, terminés par des biseaux.

Il est incolore, inaltérable à l'air; il a une saveur légèrement acide.

100 p. d'eau en dissolvent à 15° 1,22 p., et à 100° 24,35 p.

Il est insoluble dans l'alcool froid, et soluble dans l'alcool bouillant.

Exposé à une chaleur de 110°, il devient jaune en éprouvant un commencement de décomposition. Une dissolution de ce sel ayant été neutralisée par de l'ammoniaque, puis exposée à l'air, a déposé des cristaux de bi-sel.

J'ai donné la préparation du bi-oxalhydrate d'ammoniaque en parlant de l'acide oxalhydrique.

Oxalhydrate neutre d'ammoniaque.

Il est très soluble et non susceptible de cristalliser.

Oxalhydrates de potasse.

Sel neutre. Lorsqu'on neutralise l'acide oxalhydrique avec du bi-carbonate de potasse, et qu'on abandonne la dissolution à l'air, il se produit un sel neutre aux papiers réactifs, qui cristallise en prismes transparens obliques à base rhomboïdale.

Sel acide. Si, au lieu de neutraliser cet acide avec du bi-carbonate de potasse, on laisse un très petit excès d'acide oxalhydrique, on obtient un sel qui cristallise en prismes aciculaires transparens à bases obliques qui rougissent le tournesol.

Oxalhydrates de soude.

L'acide oxalhydrique et la soude forment un sel neutre et un sel acide qui ont refusé de cristalliser.

Oxalhydrates de baryte.

Sel neutre. Si l'on verse de l'oxalhydrate neutre d'ammoniaque ou de potasse dans du chlorure de baryum, en ayant soin que les deux dissolutions soient concentrées, il apparaît un précipité blanc floconneux, neutre aux papiers réactifs, soluble dans l'eau froide en excès, et qui, évaporé, n'a présenté que des plaques.

Sel acide. De la baryte mise avec de l'acide oxalhydrique en léger excès donne par l'évaporation spontanée un résidu sec ayant l'aspect d'une couche de gomme.

Oxalhydrates de strontiane.

Le sel neutre se prépare comme celui de baryte; il jouit des mêmes propriétés.

Le sel acide cristallise en prismes droits transparens groupés en croix.

Oxalhydrates de chaux.

Le sel neutre se prépare comme celui de baryte; il est très peu soluble à froid et à chaud; il ne cristallise pas.

Le sel acide cristallise en prismes quadrangulaires transparens.

Sesqui-oxalhydrate de zinc.

Composition.

	Poids.	Atomes.
Acide oxalhydrique....	68,98	3
Oxide de zinc	24,64	2
Eau	6,38	2
	100,00	

Il se présente en poudre blanche insoluble dans l'eau froide, et très peu soluble dans l'eau bouillante. La dissolution rougit peu le tournesol.

Il est soluble dans son propre acide.

On le prépare en chauffant l'acide oxalhydrique étendu d'eau avec du zinc en grenaille; il y a un grand dégagement d'hydrogène, et il se précipite une poudre blanche qui est le sel acide décrit.

Oxalhydrate de plomb.

Composition.

	Poids.	Atomes.
Acide oxalhydrique....	40,34	1
Oxide de plomb.......	59,66	1
	100,00	

Il ne contient pas d'eau de cristallisation.

Il est incolore, insoluble dans un excès de son acide, dans l'alcool et dans l'eau froide. L'eau bouillante en dissout une très petite quantité qu'elle laisse déposer par le refroidissement sous forme de paillettes.

A 120° il commence à se décomposer et devient jaune; à 135° on a des globules jaunes fondus; à 140° ces globules deviennent roux; enfin à 150° ils sont profondément altérés.

Chauffé dans un tube de manière à le charbonner, il donne un résidu qui, versé encore chaud dans l'air, produit des globules incandescens laissant des traces d'une vapeur épaisse.

Il s'enflamme comme la poudre lorsqu'on le chauffe avec de l'acide nitrique.

L'acide sulfurique concentré versé sur ce sel développe, par une douce chaleur, une odeur analogue à celle de l'huile douce du vin; la matière prend une couleur lie de vin, et si l'on continue à chauffer, il se dégage de l'acide sulfureux.

Action de quelques métaux et oxides métalliques sur l'acide oxalhydrique.

L'acide oxalhydrique dégage de l'hydrogène avec le fer ; il en résulte un sel qui, évaporé, a donné une couche gommeuse.

Il dissout le cuivre, et mieux le deutoxide de ce métal ; le sel bleuâtre a refusé de cristalliser.

Le deutoxide de mercure forme avec cet acide un sel blanc presque insoluble qui rougit le tournesol.

L'oxide de chrôme donne un sel acide aux papiers réactifs, qui cristallise en prismes transparens, incolores, à bases obliques.

Conclusions.

Les faits consignés dans le mémoire que je viens d'avoir l'honneur de lire à l'Académie, me permettent de tirer les conséquences suivantes :

1° Lorsqu'on fait agir dans des circonstances déterminées l'acide nitrique sur la gomme, le sucre et l'amidon, il ne se produit pas, comme on l'avait cru, de l'acide malique, mais un nouvel acide que je nomme *oxalhydrique*, dont la composition élémentaire et les propriétés diffèrent beaucoup de celles de l'acide malique extrait des végétaux.

L'acide mucique renfermant un peu moins d'oxigène que l'acide oxalhydrique, la formation de ce dernier doit suivre de très près celle du premier, lorsqu'on traite la gomme par l'acide nitrique.

Il est très probable que l'action de l'acide nitrique sur les substances telles que les sucres de raisin, de champignon, la mannite, etc., etc., donne naissance à de l'acide oxalhydrique et non à de l'acide malique.

2° La composition de l'acide oxalhydrique peut être représentée par un atome d'acide oxalique sur-hydraté et par deux atomes de carbone.

Ou par un atome d'acide formique et deux atomes d'hydrogène.

3° Tout porte à croire que les cristaux qui se sont déposés au bout d'un mois de l'acide oxalhydrique, contenant deux atomes d'acide et un atome d'eau, sont de la même nature que ceux de cet acide.

4° L'acide oxalhydrique est parfaitement distinct de tous ceux connus jusqu'à ce jour, en ce qu'il donne avec les eaux de chaux, de baryte et de strontiane, des précipités qui se dissolvent dans un léger excès de cet acide, mais qu'il ne précipite pas une dissolution concentrée de potasse ou d'un sel de potasse.

5° Lorsqu'on laisse digérer à la température ordinaire du sucre avec de l'acide nitrique, il ne se forme pas un acide qui, neutralisé par l'ammoniaque, précipite par l'acétate de plomb, ainsi que le pense M. Berzélius.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	759,70	+ 5,7	86	741,06	+ 8,4	71	742,90	+ 5,0	94	746,98	+ 3,2	91	+ 8,4	+ 3,2	Nuageux.	S. O.
2	753,80	+ 5,6	94	754,86	+ 9,8	82	754,82	+ 8,8	96	756,90	+ 7,5	100	+ 9,8	+ 1,3	Couvert	S. O.
3	757,00	+ 6,5	99	755,86	+ 9,9	88	754,00	+11,5	79	752,08	+ 8,2	90	+11,5	+ 5,7	Très-nuageux, brouill.	S.
4	750,45	+ 9,0	77	750,03	+12,3	66	750,48	+13,5	65	754,00	+ 9,5	88	+13,5	+ 6,0	Nuageux.	E.
5	760,18	+ 9,7	95	760,00	+12,6	79	759,75	+12,2	79	759,84	+ 8,0	95	+12,6	+ 5,2	Nuageux.	S. S. O.
6	758,12	+ 8,9	100	758,26	+ 7,0	100	758,38	+ 6,3	90	760,05	+ 5,8	91	+ 8,9	+ 5,8	Pluie, brouillard.	S. O.
7	761,93	+ 4,5	98	762,15	+ 5,7	88	762,00	+ 6,7	64	763,53	+ 2,2	89	+ 6,7	+ 2,2	Pluie fine.	N. O.
8	762,60	+ 0,5	78	762,43	+ 0,8	72	761,53	+ 1,8	69	760,82	— 1,0	91	+ 1,8	— 1,6	Couvert, brouillard.	N. E.
9	757,72	— 1,1	86	756,72	+ 0,6	76	755,10	+ 0,6	77	754,45	— 0,7	78	+ 0,6	— 2,5	Nuageux, brouillard.	N.
10	752,06	+ 1,0	85	752,09	+ 0,0	85	751,63	+ 0,3	90	752,45	+ 0,3	98	+ 0,3	— 1,8	Neige fine.	N. E.
11	754,25	+ 0,7	94	754,38	+ 2,5	85	754,25	+ 2,7	81	755,23	+ 1,2	86	+ 2,7	— 0,5	Couvert.	N. E.
12	754,20	+ 0,8	86	753,30	+ 3,0	71	752,50	+ 3,3	66	752,80	— 0,3	73	+ 3,3	— 0,3	Nuageux.	N. E.
13	750,22	— 1,0	78	749,09	+ 0,8	62	747,56	+ 0,5	62	746,20	— 0,7	70	+ 0,7	— 3,5	Couvert.	N.
14	742,13	+ 1,3	76	741,23	+ 4,5	60	740,54	+ 2,3	57	739,86	+ 0,5	80	+ 4,5	— 1,0	Couvert.	S.
15	741,20	+ 4,7	78	741,35	+ 7,6	67	740,64	+ 9,4	57	741,55	+ 5,7	70	+ 9,4	+ 0,5	Petits nuages.	S. E.
16	740,90	+ 6,5	79	740,32	+ 7,8	75	740,65	+ 7,3	85	742,95	+ 5,5	100	+ 7,8	+ 3,5	Pluie fine.	E.
17	744,46	+ 5,3	95	744,60	+ 9,0	84	744,12	+12,2	61	746,10	+ 5,0	94	+12,2	+ 1,7	Nuageux, brouillard.	S. E. faible.
18	747,57	+ 3,0	100	747,88	+ 7,6	87	747,55	+ 7,0	86	749,20	+ 4,8	96	+ 7,6	+ 0,8	Couvert, brouillard.	N.
19	751,73	+ 2,2	99	752,78	+ 3,0	93	753,30	+ 3,0	83	755,28	+ 3,7	96	+ 3,7	+ 2,2	Couvert, brouillard.	N.
20	760,31	+ 0,6	66	759,87	+ 4,3	54	758,45	+ 5,8	44	758.05	+ 1,3	70	+ 5,8	— 2,4	Nuageux.	N. O.
21	754,85	+ 4,0	87	753,64	+ 7,0	67	752,14	+ 6,0	80	752,75	+ 0,8	98	+ 7,0	— 0,7	Très-nuageux.	O.
22	752,80	+ 2,0	70	753.48	+ 4,0	62	754,08	+ 4,8	60	755,82	+ 0,0	82	+ 4,8	+ 0,0	Nuageux.	N.
23	753,84	+ 1,2	91	752,97	+ 3,1	91	751,24	+ 2,7	92	750,80	+ 1,2	100	+ 3,1	— 0,2	Couvert, brouillard.	E.
24	751,08	+ 1,2	95	751,40	+ 2,8	81	751,78	+ 2,8	79	752,75	+ 1,5	99	+ 2,8	+ 0,3	Couvert.	N.
25	753,77	+ 2,5	92	753,55	+ 6,5	76	753,22	+ 6,7	76	754,68	+ 1,7	98	+ 6,7	— 0,7	Nuageux, brouillard.	S.
26	755,95	+ 2,6	95	756,20	+ 4,4	88	755,86	+ 8,3	68	757,55	+ 4,2	80	+ 8,3	— 1,4	Nuageux, brouillard.	S.
27	758,70	+ 8,2	80	758,71	+ 9,4	71	758,23	+ 9,2	62	758,87	+ 4,5	86	+10,4	+ 1,6	Nuageux.	S. O.
28	759,64	+ 6,3	90	758,97	+11,3	68	757,80	+10,8	63	757,65	+ 7,0	80	+11,3	— 0,5	Nuageux.	S. E.
29	755,54	+ 7,5	89	754,05	+12,5	75	752,09	+14,7	62	750,25	+ 9,5	89	+14,7	+ 1,5	Nuageux.	S. E.
30	750,42	+10,0	86	751,03	+12,0	65	751,20	+12,4	55	752,70	+ 6,8	71	+12,4	+ 6,8	Nuageux.	N. O.
31	752,40	+ 8,7	81	751,15	+13,2	59	749,35	+15,1	62	746,30	+11,2	92	+15,1	+ 1,7	Nuageux.	E.
1	755,36	+ 5,0	90	755,35	+ 6,7	81	755,06	+ 6,7	80	756,11	+ 4,3	91	+ 7,4	+ 2,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	748,69	+ 2,4	85	748,48	+ 5,0	74	747,93	+ 5,3	68	748,72	+ 2,7	84	+ 5,8	+ 0,1	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 2,550
3	754,45	+ 4,9	87	754,10	+ 7,8	73	753,36	+ 8,5	69	753,65	+ 4,4	89	+ 8,8	+ 0,8	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 1,890
	752,89	+ 4,1	87	752,69	+ 6,6	76	752,16	+ 6,9	72	752,72	+ 3,6	88	+ 7,4	+ 1,1	Moyennes du mois.	+ 4,2.

Nouvelles *recherches sur la Composition du Sérum du Sang humain;*

Mémoire présenté à l'Institut le 22 avril 1833,

Par M. Félix Boudet, docteur ès-sciences.

En résumant toutes les données que la science possède sur la composition du sang humain, on voit qu'abstraction faite des sels et des matières extractives, mal connues, que l'on a qualifiées des noms d'osmazôme, de lactate de soude impur, de matière muco-extractive, etc., les seules substances vraiment définies que l'analyse ait constatées dans le sérum se réduisent à l'albumine, à la matière grasse du cerveau, à l'urée et à la matière huileuse que M. Le Canu a signalée en 1831 comme un nouveau principe immédiat du sang.

Ces résultats sont loin de répondre à l'idée que l'on doit se former de la composition du sang, si, avec la plupart des physiologistes, on le regarde comme la source des matériaux tout formés de la nutrition et des sécrétions, et il n'y a aucun doute que les progrès de l'analyse chimique ne doivent conduire un jour à découvrir dans ce liquide de nombreuses substances qui lui ont échappé jusqu'ici. Mais si l'on veut achever cette grande et importante analyse, on doit renoncer à la méthode suivie jusqu'à présent par le plus grand nombre des chimistes qui s'en sont occupés, car cette méthode paraît avoir produit

tout ce qu'elle est capable de produire, et je doute qu'on ajoute beaucoup aux faits établis, si l'on continue à ne soumettre à la fois à l'analyse que les douze ou quinze onces de sang que fournit une saignée. La circulation et la réparation du sang sont si rapides, qu'il lui suffit de contenir des traces de chacun des matériaux qui le constituent pour en fournir aux besoins des organes sécréteurs ou des appareils de la nutrition, et la preuve, c'est que malgré l'abondance de la sécrétion urinaire et la proportion notable d'urée que contient l'urine, MM. Prévost et Dumas ne sont parvenus à démontrer dans le sang l'existence de ce principe qu'en lui fermant toute issue par l'amputation des reins, et la forçant ainsi à se concentrer dans ce liquide. Il est donc nécessaire, pour pénétrer plus avant dans la connaissance de la composition du sang, d'en soumettre désormais à l'analyse des quantités plus considérables qu'on ne l'a fait jusqu'ici, et l'on verra bientôt par un exemple combien cette méthode promet de succès.

C'est en me fondant sur ces diverses considérations que j'ai entrepris l'analyse dont je vais avoir l'honneur de soumettre les résultats au jugement de l'Académie.

Cette analyse se rattache à un travail général sur le sang humain, que je ne tarderai pas à publier, et dans lequel je me suis proposé de vérifier par l'expérience et de résumer en une monographie les résultats des recherches dont cette humeur a été jusqu'ici l'objet de la part des chimistes.

Je n'ai point cherché ici à découvrir la nature des matières extractives signalées parmi les substances que l'eau enlève au sérum desséché, mais je me suis attaché

exclusivement à l'examen des produits que le sérum épuisé par l'eau bouillante peut céder à l'alcool, et, dans l'espoir d'en mieux apprécier la nature, je n'ai voulu commencer mes expériences qu'après avoir obtenu une assez grande quantité de sérum formé par la réunion de trois fortes saignées.

Ce liquide desséché à une douce chaleur, épuisé par l'eau bouillante et desséché de nouveau, a été réduit en poudre et traité par l'alcool bouillant. Les liqueurs alcooliques réunies étaient incolores; elles se sont troublées par le refroidissement et ont laissé déposer avec beaucoup de lenteur des flocons blancs que le filtre en a séparés. Ces flocons, d'un aspect gras et nacré, se présentaient en petites plaques légèrement translucides, mais sans forme cristalline. Ils m'ont paru constituer un principe immédiat que j'ai désigné par le nom de *séroline*, et sur lequel je reviendrai plus tard.

L'alcool filtré a été distillé au bain-marie; lorsqu'il s'est trouvé réduit au quart de son volume, la distillation a été suspendue et je l'ai laissé refroidir. Il n'a pas tardé à se troubler légèrement en blanc laiteux, mais il ne s'est pas formé de dépôt notable.

L'évaporation continuée dans une capsule a fourni un résidu d'un aspect brun-jaunâtre, peu foncé, de consistance térébenthineuse, faisant émulsion avec l'eau froide, d'une saveur âcre et d'une odeur analogue à celle de la graisse phosphorée du cerveau.

Ce résidu trituré à froid dans l'alcool à 36°, l'a coloré en jaune et s'est attaché au tube à la manière d'une résine molle. J'ai renouvelé l'alcool jusqu'à ce qu'il cessât de se colorer, et séparé ainsi deux produits; l'un, soluble

dans l'alcool, devait être la matière huileuse de M. Le Canu, et l'autre la matière grasse du cerveau.

En effet, ce dernier était insoluble dans l'alcool froid, soluble au contraire dans l'alcool bouillant et dans l'éther, à l'exception d'une très petite quantité de matière rosâtre, que sa faible proportion ne m'a pas permis d'étudier. Il cristallisait en lames brillantes, était sans action sur les réactifs colorés, inaltérable au contact des alcalis, faisait émulsion avec l'eau froide, et réunissait en un mot tous les caractères attribués par MM. Vauquelin et Chevreul à la graisse cérébrale.

La solution alcoolique abandonnée à elle-même a laissé déposer au bout d'un certain temps des petites plaques cristallines d'une apparence analogue à celle de la cholestérine, et dont je décrirai plus loin les propriétés. Cette même solution, séparée des cristaux précédens, a été évaporée à siccité; elle a fourni un résidu visqueux, d'un saveur âcre, et très soluble dans l'alcool; cependant il retenait encore de la graisse cérébrale, que j'en ai isolée autant que possible à l'aide de l'alcool à 22°, qui paraît n'avoir pas d'action notable sur elle. Enfin je l'ai dissous dans l'éther, qui en a séparé quelques traces de matières salines.

Ainsi purifié, ce nouveau produit était mou, sensiblement transparent, d'une saveur âcre et savonneuse un peu altérée par celle de la graisse phosphorée, très soluble dans l'alcool et l'éther, il se dissolvait sensiblement dans l'eau soit à chaud, soit à froid, et la rendait mousseuse comme aurait fait un véritable savon; enfin il ramenait rapidement au bleu la couleur du tournesol rougi par un acide. A ces caractères il m'était impossi-

ble de reconnaître dans ce produit une matière huileuse, et l'idée la plus naturelle était de la regarder comme un véritable savon.

Pour décider cette question intéressante, je dissolvis la matière dans l'eau à chaud, et versai dans la solution quelques gouttes d'acide hydrochlorique. Aussitôt d'abondans flocons se séparèrent d'un liquide transparent et vinrent se fondre à sa surface avec l'apparence d'une huile. Cette huile, lavée abondamment à l'eau chaude jusqu'à ce qu'elle ne présentât plus aucune trace d'acide hydrochlorique, rougissait fortement le papier de tournesol humide; elle ne faisait point émulsion avec l'eau, se dissolvait rapidement dans l'alcool et l'éther qu'elle rendait acides, se combinait immédiatement avec la soude, et reproduisait une dissolution semblable à celle du savon naturel. J'ai fait quelques essais pour reconnaître la nature de la graisse acide dont ce savon était formé; mais la faible quantité de produit que j'avais à ma disposition, et surtout la présence d'un peu de graisse phosphorée dont je n'avais pas pu la débarrasser, m'ont empêché d'obtenir des caractères assez tranchés pour que je puisse me prononcer sur ce point : je me bornerai à dire que cette matière est très probablement un mélange des acides oléique et margarique.

On a vu précédemment qu'en traitant par l'alcool froid l'extrait alcoolique du sérum, j'avais entraîné une substance qui n'a pas tardé à se déposer au fond de la liqueur sous forme de petites plaques cristallines assez semblables à la cholestérine. La découverte du savon alcalin qui accompagnait ces cristaux, et que l'analyse a signalé dans la bile en même temps que la choles-

térine, me fortifia dans l'idée qu'ils pouvaient bien être formés de cette substance; et quoique leur poids ne s'élevât pas à deux centigrammes, je n'hésitai pas à les soumettre à quelques épreuves pour éclaircir cette importante question.

Parmi les caractères de la cholestérine, celui qui la distingue le plus nettement des autres matières grasses, c'est la température de son point de fusion qui s'élève jusqu'à + 137°. Ce ne fut pas sans une vive satisfaction que je retrouvai à un degré près la même propriété dans les cristaux que je lui comparais. Néanmoins cette seule observation était insuffisante pour m'autoriser à établir comme un fait démontré l'existence de la cholestérine dans le sang, et il était nécessaire d'en fournir de nouvelles preuves. Mais j'avais si peu de matière que je n'osais entreprendre aucune expérience dans la crainte de n'en pas tirer le meilleur parti possible.

Dans cette situation embarrassante, je consultai M. Chevreul. Cet illustre chimiste m'accueillit avec une bonté dont je suis heureux de pouvoir lui témoigner ici ma vive reconnaissance, et c'est d'après ses conseils et sous ses yeux que j'ai soumis comparativement aux essais que je vais décrire, de la cholestérine parfaitement pure, extraite des calculs biliaires, et la cholestérine problématique du sang humain.

Cholestérine des calculs biliaires.	*Cholestérine du sang.*
Cristallisée dans l'alcool elle se présente sous forme de plaques brillantes.	Son aspect présente la plus grande analogie avec celui de la cholestérine.
Mise en contact avec l'acide sul-	Même observation.

furique concentré, elle rougit immédiatement et redevient blanche à mesure que l'acide sulfurique s'affaiblit aux dépens de l'humidité de l'air.	
Elle fond à + 137° centigrades.	Elle fond entre 135 et 137°.
Elle ne fait émulsion avec l'eau ni à chaud ni à froid.	Elle se divise légèrement dans l'eau froide, et si on chauffe elle se réunit en flocons.
Traitée à chaud par l'eau de potasse pendant 6 heures, elle y conserve son aspect cristallin et brillant, et n'éprouve aucune modification.	L'eau de potasse ne semble lui faire éprouver aucune modification, et pendant tout le temps de l'opération, elle flotte dans la liqueur sous forme de flocons.

Dans les deux expériences précédentes, cette matière se distingue de la cholestérine des calculs biliaires par son état floconneux et l'absence de tout éclat cristallin, mais cette différence semble dépendre de ce qu'elle retient un peu de graisse phosphorée dont elle conserve l'odeur. Je suis d'autant plus fondé à le croire, qu'un mélange artificiel de cholestérine et de graisse du cerveau m'a présenté exactement les mêmes phénomènes dans les mêmes circonstances.

Si l'on ajoute de l'acide hydrochlorique à l'eau de potasse qui a chauffé avec la cholestérine, il ne se manifeste aucun trouble, ce qui prouve qu'il ne s'est pas formé de combinaison soluble entre l'alcali et la matière grasse.	Même observation.
Traitée à chaud par l'acide nitrique, elle verdit d'abord, probablement par l'interposition entre ses parties d'un peu d'acide hyponitri-	Même observation, seulement la dissolution alcaline est d'un brun un peu plus foncé. Cette différence peut dépendre d'une légère inégalité dans

que, puis elle jaunit. Si, après avoir évaporé l'acide à siccité, on traite le résidu par l'eau de potasse très étendue, on obtient une dissolution de couleur brune foncée.	la température appliquée aux deux matières comparées.
Cette liqueur, décomposée par l'acide hydrochlorique, donne naissance à des flocons qu'une légère chaleur réunit à la surface du liquide sous forme d'une matière huileuse brune.	Même observation.

On voit par le parallèle qui précède, combien la substance dont il s'agit présente de ressemblance avec la cholestérine. D'autre part, en la comparant à la graisse phosphorée du cerveau, j'ai observé que si cette substance présentait de l'analogie avec elle dans sa cristallisation, rougissait au contact de l'acide sulfurique concentré, et résistait comme elle à l'action des alcalis; d'un autre côté, elle n'avait pas la même fusibiltié, restait molle, jaunâtre et presque transparente après avoir été fondue; au lieu de reprendre immédiatement son opacité et sa blancheur, elle se montrait plus difficilement attaquable par l'acide nitrique, et ne donnait pas une solution brune par l'addition de la potasse.

Cependant ces différences, reconnues d'ailleurs sur de très petites quantités de matière, ne sont peut-être pas assez tranchées pour m'autoriser à un jugement définitif, et je dois me borner à signaler l'existence de la cholestérine dans le sang comme un fait extrêmement probable, mais qui demande encore la sanction de quelques expériences exécutées sur une plus grande échelle, et que je ne tarderai pas à entreprendre.

Il est bon de faire remarquer toutefois, que les cristaux de cholestérine que j'ai retirés du sang m'ont été fournis par un mélange de sérum provenant de trois individus différens, et que j'ai encore reconnu leur existence dans le sang d'un ictérique, et dans celui d'un cinquième sujet bien portant. Cette remarque s'applique également au savon que j'ai signalé, et me semble prouver que ces deux substances existent constamment dans le sang.

Je ne dois pas quitter ce sujet sans citer les observations de M. le docteur Denis, relativement à l'existence de la cholestérine dans le sang humain.

Voici comment il s'exprime page 100 de ses *Recherches expérimentales :*

« La cholestérine n'a, je crois, jamais été trouvée « dans le sang par les chimistes, cependant je l'y ai « rencontrée, mais seulement dans quelques espèces de « cette humeur, ce qui me fait penser qu'elle est un « produit morbide. Lorsqu'elle existe dans le sang que « l'on analyse, elle se précipite en paillettes nacrées « quand se refroidit l'alcool que l'on fait agir sur les « diverses parties de cette humeur pour en extraire les « graisses phosphorées. »

D'après ce passage, il est évident que M. Denis croit avoir découvert la cholestérine dans le sang. Cependant si l'on fait attention que c'est dans la liqueur qui contenait la graisse phosphorée que cet observateur dit l'avoir rencontrée, et que cette graisse phosphorée cristallise précisément en paillettes, en lames brillantes très analogues à la cholestérine par le refroidissement de l'alcool qui la tient en dissolution, il devient bien vraisem-

blable que la cholestérine de M. Denis n'est autre chose que cette graisse phosphorée elle-même. D'ailleurs M. Denis ne donne aucune preuve à l'appui de son opinion, et ne paraît avoir fait aucune expérience pour la vérifier. Il en résulte qu'elle n'a pu avoir jusqu'ici d'autre valeur que celle d'une simple supposition; car il n'a établi en aucune manière l'existence dans le sang d'un principe aussi intéressant que la cholestérine et aussi difficile à distinguer des matières qui l'accompagnent dans ce liquide, ainsi qu'on a pu en juger par les nombreuses expériences auxquelles je l'ai soumis.

De la séroline.

On se rappelle que j'ai donné le nom de séroline à la matière blanche et légèrement nacrée qui se précipite par le refroidissement de la décoction alcoolique du sérum desséché.

Vue au microscope, cette matière semble formée de filamens renflés de distance en distance par des petits globules blancs et opaques qui leur donnent l'apparence de chapelets.

Elle se fond à + 36°, se montre sans action sur les papiers réactifs, et rougit comme la cholestérine au contact de l'acide sulfurique concentré.

Elle ne fait point émulsion avec l'eau froide, et si on chauffe elle vient flotter à la surface du liquide sous forme d'une huile incolore.

L'éther sulfurique la dissout facilement même à froid. L'alcool à 36° au contraire n'en dissout que des traces à la température de l'ébullition, et n'exerce pas la

moindre action sur elle lorsqu'il est employé à froid.

Traitée à chaud pendant 6 heures par l'eau de potasse, elle ne paraît éprouver aucune modification, et l'acide hydrochlorique ne produit pas le moindre trouble dans la liqueur alcaline.

Les acides acétique et hydrochlorique ne lui font éprouver aucune altération apparente ni à froid ni à chaud.

Chauffée pendant long-temps avec l'acide nitrique, elle n'est point dissoute, mais devient soluble dans l'eau de potasse, qu'elle colore en brun.

Distillée à la lampe dans un petit tube de verre, elle répand une odeur très caractéristique, fournit des vapeurs alcalines, un léger résidu charbonneux, et semble se volatiliser en partie.

La petite quantité que j'ai obtenue de cette matière ne m'a pas permis de la soumettre à un plus grand nombre d'épreuves, mais celles dont je viens de faire connaître les résultats me semblent suffire pour la caractériser comme un nouveau principe immédiat, et justifier le nouveau nom que je lui ai assigné.

Telles sont les substances diverses que je suis parvenu à extraire du sérum desséché en le traitant par l'alcool ; on voit que ces résultats modifient singulièrement ceux que ce moyen d'analyse avait fournis jusqu'à ce jour.

S'il est démontré, en effet, par les recherches de M. Chevreul, comme par mes propres expériences, que la graisse phosphorée du cerveau existe dans le sérum, il n'est pas moins évident, ce me semble, que la matière huileuse observée par M. Le Canu ne peut plus être admise au nombre des matériaux de ce liquide, et

qu'on doit y compter à sa place le *savon alcalin*, et en outre la *séroline* et la *cholestérine* que je viens d'y signaler.

L'histoire de la séroline est encore trop peu avancée pour qu'on puisse tirer aucune conséquence physiologique de sa découverte, mais il n'en est pas de même de la cholestérine et du savon alcalin qui constituent deux élémens caractérisques de la bile.

Je ne rappelerai point ici les nombreuses tentatives qui ont été faites pour découvrir si la bile existait ou non dans le sang : ces travaux, et particulièrement celui que M. Le Canu a publié en 1831, sont présens à tous les esprits ; je me bornerai à faire observer qu'en signalant dans le sang la présence d'un savon alcalin et de la cholestérine, je crois avoir mis en quelque sorte hors de doute que la bile, ou mieux les diverses substances qui la constituent par leur réunion, existent dans ce liquide, non-seulement chez les ictériques, mais même dans l'état normal, et avoir établi par une nouvelle preuve que les matériaux de nos sécrétions existent tout formés dans le sang.

Sur les conclusions de MM. Robiquet et Chevreul, rapporteurs, l'Académie a ordonné l'insertion de ce travail dans le Recueil des Mémoires des Savans étrangers.

Analyse *de l'Alumine sulfatée du volcan de Pasto;*

Par M. Boussingault.

Lorsque je me trouvai dans le cratère du volcan de Pasto pour en étudier les produits, les Indiens qui m'ac-

compagnaient recherchèrent avec empressement une matière saline, qu'à la saveur il était facile de reconnaître pour un sel d'alumine. C'était en effet de l'alun, et mes guides en faisaient une ample provision pour l'usage de la teinture. Chaque habitant de la ville de Pasto possède dans sa maison une fabrique d'étoffe de laine, et souvent dans une même pièce se trouvent réunis une cuisine, une chambre à coucher, un métier à tisser et un atelier de teinture.

Les *ruanas* ou *punchos* des Péruviens, anciens vêtemens des Incas qui ont été adoptés par les Espagnols-Américains, sont un objet de fabrication assez étendue dans la province de los Pastos. La réputation de ces produits est d'ailleurs bien établie, et il faut convenir que sous le rapport de la fixité et de la vivacité des couleurs les Indiens de Pasto n'ont pas beaucoup à envier aux teinturiers européens. Les Pastusos font leurs rouges au moyen de la cochenille qui se récolte sur les Cactus de Penipe et de Riobamba. Les bleus s'obtiennent par l'indigo, et les jaunes avec une plante herbacée très commune dans le pays. Les agens chimiques en usage dans ces petits ateliers sont : la lessive de cendre, le suc de citrons sauvages (*limones sutiles*), l'acide sulfurique et l'alun.

L'acide sulfurique se prépare avec le soufre des volcans et le nitrate de potasse qui, dans les jours de sécheresse, sort comme par enchantement des débris ponceux qui recouvrent le sol qui sert de base au Cotopaxi. Les habitans du joli village de Guano, à deux lieues au nord de Riobamba, sont presque tous fabricans d'acide sulfurique. J'eus toutes les peines du monde à obtenir la

permission de visiter un de ces établissemens. La combustion du soufre se fait dans de petites chambres de plomb qui n'ont que deux ou trois mètres cubes de capacité. Le propriétaire qui m'avait donné accès dans sa fabrique était un métis respectable par son grand âge. Il me disait gravement qu'après de longues années d'expérience il était parvenu à perfectionner sa fabrication à tel point qu'il pouvait donner son acide à 1 piastre la livre (5 fr. 40 c.).

L'alun, comme je l'ai dit plus haut, se rencontre dans le cratère du volcan de Pasto, et se trouve en masses blanches accompagnées souvent de sulfate de chaux, et adhèrent à la roche trachytique altérée par les vapeurs sulfureuses.

Cet alun est en tout semblable par ses caractères extérieurs à celui de Saldaña que j'ai fait connaître il y a plusieurs années, bien cependant que ces deux sels alumineux aient des gîsemens entièrement différens, l'alumine sulfatée du Saldaña existant dans un terrain de transition. On verra par l'analyse dont je vais rendre compte que les deux aluns ont une composition semblable.

Quelques essais, que je ne crois pas nécessaire de rapporter ici, ayant indiqué que le sulfate d'alumine de Pasto contenait seulement de l'acide sulfurique, de l'alumine, de l'eau et une certaine quantité de matière étrangère insoluble, j'ai procédé à l'analyse ainsi qu'il suit :

2g,45 de sulfate d'alumine ont été dissous, il est resté un résidu qui a pesé 0g,18.

L'alumine précipitée par l'ammoniaque a pesé 0g,34.

Le liquide a été soumis à l'ébullition afin de chasser l'excès d'ammoniaque ; par l'addition du chlorure de barium on a obtenu 2g,35 de sulfate de baryte équivalent à 0g,81 d'acide. La baryte qui se trouvait dans la dissolution fut précipitée au moyen de l'acide sulfurique : le sulfate de baryte séparé par le filtre et la liqueur acide évaporée à siccité, les sels ammoniacaux expulsés par le feu, il n'est resté qu'un résidu indosable et qui consistait en sulfate de chaux.

Ainsi pour résultat de l'analyse, on a :

Matières étrangères	0g,18
Acide sulfurique	0 ,81
Alumine..............	0 ,34
Eau (par différence).....	1 ,12
Sulfate de chaux........	traces.

En faisant abstraction des substances étrangères et transformant en centièmes :

Acide sulfurique.....	35,68
Alumine	14,98
Eau	49,34

Composition identique à celle de l'alumine sulfatée du Saldaña, et qui répond à la formule

$$\dddot{Al}\,\dddot{S}^3 + 18\,Aq.$$

RECHERCHES *chimiques sur quelques Substances quaternaires d'Origine organique* ;

PAR J.-P. COUERBE.

Présentées à l'Académie des Sciences le 20 mai 1833.

La chimie organique à tellement fait de progrès depuis quelques années, grâce aux efforts infatigables des chimistes modernes, qu'une substance bien examinée il y a dix ans, peut encore servir de sujet à de longues discussions plus ou moins intéressantes ; et cela se conçoit : les expériences se multipliant, sans cesse des faits inattendus se produisent, des lois nous sont dévoilées, et bientôt le corps, quoique ne changeant pas de nature, exige d'être envisagé sous une toute autre face qu'il ne l'avait été d'abord : l'asparagine, l'huile d'amandes amères en sont des exemples irrécusables. C'est donc imbu de cette vérité que j'ai entrepris l'étude nouvelle de quelques substances qui ont jadis donné matière à des travaux honorés de l'approbation de l'Académie.

L'analyse élémentaire des principes immédiats de nature végétale ou animale a fait des progrès immenses. L'on sait que les premiers chimistes qui se sont occupés de ces travaux brillans sont MM. Gay-Lussac et Thenard.

Pour parvenir à connaître la composition d'une ma-

tière organique, M. Gay-Lussac a imaginé plusieurs instrumens à l'aide desquels l'analyse élémentaire, autrefois si difficile, devient une chose très ordinaire de laboratoire, et je suis persuadé, comme M. Dumas, que l'analyse d'une argile est plus difficile.

Lorsqu'on veut trouver le rapport des principes constituans d'une substance organique, d'après la méthode de M. Gay-Lussac, on la brûle par de l'oxide de cuivre, et on reçoit le gaz dans un gazomètre de forme particulière, connu de tous les chimistes. L'appareil est plein d'air, mais comme la disposition du gazomètre permet qu'on en tienne facilement compte, on ne s'en inquiète nullement.

Si le gaz qui se produit dans l'expérience était semblable à celui qui est contenu dans l'appareil, le problême serait entièrement résolu; mais l'instrument est d'abord rempli d'air, et après l'expérience, d'acide carbonique, ce qui serait indifférent s'il n'y avait pas dans les deux cas le phénomène de l'absorption; mais nous savons que ce phénomène accroît singulièrement d'intensité suivant la température, la pression et la nature du gaz; que l'acide carbonique est plus condensé que l'air atmosphérique; que le gaz sulfureux l'est plus que le carbonique, et qu'il y en a d'autres qui le sont beaucoup plus que ce dernier. Quelques exemples d'ailleurs rendront claire la discussion.

Un tube d'une capacité de 45 centimètres cubes, chargé d'oxide de cuivre comme pour une analyse élémentaire, a été mis en communication à l'un des tubes de la pompe de M. Gay-Lussac, l'autre tube de cette

pompe s'ajustait à celui du gazomètre du même auteur (1). On a fait le vide après avoir fermé le robinet du tube latéral de la pompe; après avoir lu sur l'éprouvette graduée la quantité d'air qu'elle renfermait, on a ouvert le robinet pour mettre en communication l'air de l'éprouvette avec le vide du tube; à l'instant le mercure s'est élancé dans le gazomètre, celui-ci a baissé, et l'absorption a été de 35 centimètres cubes; elle a été constamment la même dans toutes les expériences, que j'ai répété un grand nombre de fois. J'ai fait ensuite l'expérience en emplissant le gazomètre d'acide carbonique sec, l'absorption d'abord a été de 37 centimètres cubes, et après 5 minutes de contact elle était de 39. Il est donc bien évident que l'oxide de cuivre a condensé plus d'acide carbonique que d'air atmosphérique.

Le phénomène de l'absorption par l'oxide de cuivre n'est pas très marqué, et je l'aurais cru beaucoup plus grand; mais j'observerai que l'oxide de cuivre dont je fais usage pour mes recherches est très compacte et est comme cristallisé; il a une couleur plutôt bleue que noire et le soleil y fait facilement découvrir le brillant d'une cristallisation.

D'après ces faits, on doit nécessairement voir que dans une analyse élémentaire le même phénomène doit se produire et que les résultats doivent en souffrir plus ou moins; c'est aussi ce qui a lieu.

---

(1) On a eu le soin d'ajuster au gazomètre la douille de la pompe qui est munie d'un robinet, afin qu'en faisant le vide on n'aspirât pas le gaz de l'éprouvette, ce qui aurait occasioné l'ascension du mercure dans tout l'appareil.

Toutefois, on peut, en modifiant le mode d'opérer, rendre l'appareil de M. Gay-Lussac on ne peut pas plus fidèle ; j'ai fait par ce moyen de nombreuses analyses très exactes. Si je dis exactes, c'est que je n'ai soumis à ce mode d'opérer que des matières d'une composition bien connue. Je vais le décrire succinctement.

Il consiste à prendre un tube en verre vert assez long, à mettre un mélange connu de la matière et de l'oxide de cuivre pur ; de couvrir ce mélange, que j'appellerai premier tas, de deux ou trois pouces d'oxide de cuivre, de surmonter celui-ci d'une colonne de sable calciné de trois pouces, de placer enfin un mélange semblable au premier par-dessus la couche de sable ; après avoir mis l'oxide de cuivre et un peu de cuivre métallique sur ce second mélange, on dispose le tube de combustion de manière à faire arriver son extrémité ouverte dans un cylindre de chlorure de calcium, et de réunir enfin ce dernier au gazomètre de M. Gay-Lussac, qui doit d'ailleurs être terminé à son sommet par une douille fermant à robinet. Quand l'appareil est parfaitement fermé, on procède à la décomposition du premier tas, qui est séparé du second par l'oxide de cuivre, le sable et un écran ; le tube du reste est entouré de deux manchons de clinquant, un pour chaque tas, afin qu'étant séparés l'un de l'autre d'une couple de lignes, la chaleur n'arrive pas jusque sur le second tas, qui risquerait de subir un commencement d'altération. Quand cette portion est brûlée, que l'appareil s'est rempli de gaz, on ouvre le robinet du gazomètre et on le place dans sa première position, ce qui se fait sans la moindre difficulté. On referme le robinet et l'on procède à la décomposition

du second mélange en chauffant cette fois-ci le tube dans toute sa longeur, et, après l'absorption, on note le volume du gaz. Il est constant que la condensation dans cette seconde expérience doit être semblable à la première, car le gaz qui s'est produit dans la seconde opération est de même nature que celui qui s'est produit dans la première; les circonstances étant les mêmes, l'analyse doit être exacte.

Tel est le procédé que je suivais, lorsque celui de M. Liebig vint à nous être connu en France; je ne tardai pas à l'étudier, et je vis bientôt que, par sa simplicité, et la constance de ses résultats, il devait être préféré à tous ceux connus jusqu'à ce jour. Le procédé du même auteur qui porte sur l'azote, n'est pas aussi simple et je lui préfère celui si parfait de M. Gay-Lussac.

J'emploie quelquefois un autre moyen pour l'analyse des substances azotées, et, bien qu'il ne paraisse pas d'une précision rigoureuse à la description, les résultats qu'il produit sont cependant d'une justesse admirable; je l'emploie très fréquemment, car il me dispense de répéter les expériences lorsque la rareté de la matière met dans l'impossibilité de les multiplier; et comme c'est la méthode que j'ai suivie dans l'examen des substances qui font le principal sujet de mon mémoire, je vais en parler; mais brièvement.

Nous sommes convenus que, pour déterminer le carbone, le procédé de M. Liebig était, par sa grande simplicité et sa facilité d'exécution, tout ce qu'il y avait de plus parfait, je dois donc le conserver; mais disposer l'appareil de manière à tout recueillir pendant la combustion;

pour cela j'effile un tube de verre à un de ses bouts sous forme de queue, que je scelle et que je laisse horizontale au lieu de la relever comme le prescrit Liebig; je le purge de son humidité par les procédés connus. D'un autre côté, je fais le mélange de la matière avec de l'oxide de cuivre compacte et granulé; après avoir placé au fond du tube de l'oxide à gros grains, j'introduis le mélange que je recouvre d'oxide pur et d'un peu de tournure de cuivre calciné; j'effile l'extrémité ouverte du tube en lui donnant la forme prescrite par M. Berzélius, j'adapte le tube de verre contenant du chlorure de calcium, puis l'appareil de M. Liebig, garni de potasse caustique et entièrement incolore; et, enfin, à la suite de cet appareil, j'ajuste un tube à boule propre à recevoir les gaz; ce tube va se rendre sous une cloche graduée en centimètres cubiques, pleine de mercure. Ayant enveloppé le tube de combustion d'une feuille de clinquant, on peut s'occuper de la décomposition; mais auparavant je dispose un gazomètre de M. Gay-Lussac plein de mercure, ou du moins sa cuve, tout près de la queue du tube et pouvant s'adapter à elle à l'aide d'une lanière de caoutchouc. Quand tout est ainsi préparé, que le tube est bien assujetti sur la grille, je brûle le mélange en suivant les règles prescrites à cet égard. La combustion finie, on se hâte d'ôter le feu de dessus la grille et on ne cassse la queue du tube que lorsque le mercure menace de monter dans le tube conducteur de l'air azoté. Au moment où la queue vient de s'ouvrir, les deux liquides retombent et l'air traverse si vivement tout l'appareil, que l'acide carbonique, par ce seul effet, arrive bulle à bulle dans la première boule du récipient. Pendant que ce phénomène

se produit, on n'a pas à craindre que du gaz se perde; on s'occupe alors à réunir le tube du gazomètre à la queue de l'appareil de combustion, ce qui se fait facilement à l'aide d'une lanière de caoutchouc légèrement chauffée, puis on enfonce l'éprouvette avec précaution pour faire passer l'air nécessaire qui balaye et l'acide carbonique et l'azote; le premier est arrêté par la potasse et le second se rend dans l'éprouvette graduée avec l'air qui le conduit. On a soin d'ailleurs de faire passer l'air sur du chlorure de calcium. Une éprouvette de 180 centimètres cubes suffit toujours pour recevoir le gaz dans toute expérience de ce genre. Il ne reste plus, quand on en est là, qu'à prendre le poids du tube à chlorure pour avoir l'eau et par suite l'hydrogène, celui de la potasse pour avoir la quantité d'acide carbonique et du carbone, enfin qu'à analyser l'air par l'eudiomètre pour obtenir l'azote.

Nous verrons plus loin les résultats d'un semblable procédé comparés avec ceux obtenus d'après le procédé de M. Gay-Lussac. Ce moyen semble vicieux au premier abord en raison de l'altération que devrait subir l'air en passant dans le tube encore un peu chaud et contenant beaucoup de cuivre réduit; j'avoue que lorsque j'ai mis à exécution mon idée je n'y ajoutai pas une grande importance; mais les résultats, chose singulière, s'étant toujours montrés constans, j'ai fini par avoir quelque confiance dans ce procédé.

La première matière que j'ai songé à examiner, c'est la delphine, et je dois l'idée de ce travail à celui tout récent de M. Henry fils sur cette substance. L'analyse qu'en a donné ce chimiste est loin de s'accorder avec la

mienne ; mais j'en attribue la cause à la delphine même qui nous a servi dans nos expériences, et qui, très probablement, n'était pas identique. Le mode d'obtention que j'ai suivi pour avoir la delphine, et que je vais indiquer, va, d'ailleurs, le démontrer suffisamment.

De la delphine.

Cette substance alcaline a été découverte par MM. Lassaigne et Feneulle ; ils l'ont obtenue en traitant le staphisaigre comme on traite l'opium pour en avoir la morphine ; mais, outre que ce procédé est un peu long, il n'est pas encore bien productif. Je vais décrire en peu de mots celui que j'ai suivi pour avoir celle que j'ai examinée, et que je considère comme parfaitement pure.

D'abord il est important de faire choix de staphisaigre qui doit être gris ou tout au plus légèrement marron. Il existe dans le commerce un staphisaigre noirâtre qui est excessivement pauvre en delphine. Quand on a fait choix de la semence, on la brise pour la réduire en pâte, on l'épuise par de l'alcool à 36° et bouillant, on distille l'alcoolat pour en retirer ce liquide et obtenir un extrait que l'on traite comme il suit :

L'extrait que l'on obtient ainsi est d'un rouge noirâtre, de nature grasse et très âcre. On le fait bouillir avec de l'eau acidulée sulfurique jusqu'à ce que celle-ci ne se colore plus sensiblement, ou mieux jusqu'à ce qu'un alcali minéral versé dans la liqueur ne donne aucun signe de précipité. Par ce moyen on enlève toute la delphine à l'état de sulfate impur, et on en sépare une grande quantité de graisse que nous abandonnons. En versant

maintenant une solution de potasse ou d'ammoniaque dans le sulfate liquide et impur de delphine, on en précipite cette base que l'on purifie de la manière suivante : on la traite par de l'alcool bouillant, on passe l'alcoolat au noir animal, on le filtre et on l'évapore pour obtenir la delphine, qui se trouve séparée de tout sel inorganique et assez pure pour le commerce. Quelquefois avant de la pulvériser on la sulfatise pour la précipiter de nouveau par un alcali afin de l'avoir sous forme de poudre instantanément. Ce moyen de pulvériser les matières de cet ordre est préférable au pilon en ce sens que la poudre est plus ténue, plus blanche et plus légère.

Telle est la delphine connue jusqu'à ce jour et qui ne diffère de celle que l'on trouve chez les fabricans de produits chimiques que parce qu'elle est déjà plus pure. Sous cette forme on peut retirer 55 à 60 grains de delphine par livre de staphisaigre ; mais ce produit ainsi obtenu n'est pas encore à son maximum de pureté, elle a besoin de subir l'action de quelques agens qui la séparent de plusieurs substances que nous allons examiner successivement.

La chimie organique est très restreinte dans ses moyens : l'éther, l'alcool, l'eau, quelquefois les huiles, sont à peu près les corps que l'on peut employer pour extraire les élémens organiques ; on a très souvent recours aussi aux acides faibles, aux alcalis étendus, mais avec une grande réserve, et souvent tous ces moyens ne débarrassent pas les corps de certaines substances, je ne sais de quelle nature, qui se dissolvent dans tous les agens et qui s'opposent à la séparation sous forme régulière de la matière que l'on cherche. Toutefois, à force

de dissolutions et de précipitations successives, on finit par les blanchir au point de les confondre avec la substance elle-même; de sorte que le degré de blancheur d'une substance n'est pas toujours en rapport avec son degré de pureté; ce dont on s'aperçoit en les dissolvant dans les acides, car dans ce cas les dissolutions sont presque constamment colorées et rarement susceptibles de cristalliser, tandis que certains alcalis, sensiblement colorés, peuvent être assez purs pour pouvoir donner, dans les mêmes circonstances, des solutions cristallisables.

La delphine obtenue par le procédé que nous venons d'indiquer, contient encore des substances étrangères. Pour opérer la séparation de ces matières poisseuses, j'ai tenté un moyen qui m'a parfaitement réussi et que je regarde comme très important en chimie organique, car son action paraît assez générale et peut s'appliquer dans tous les cas où une substance organique est salie par une matière de ce genre. Ce procédé consiste à dissoudre la delphine dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, à filtrer la solution et à y verser goutte à goutte de l'acide nitrique ordinaire ou étendu de la moitié de son poids d'eau; on en précipite par ce moyen beaucoup d'une matière résineuse rousse, souvent très noire, et on décolore en grande partie le liquide qui est devenu, comme on doit le penser, très acide. On a le soin d'ajouter du nouvel acide jusqu'à cessation du précipité. Le phénomène est assez remarquable, car la température s'élève un peu et le précipité se forme comme il se formerait sous l'influence d'un alcali. Dans cette expérience il faut avoir soin d'étendre

d'assez d'eau le sulfate, car sans cela la résine, en se précipitant, entraînerait de la delphine, comme je m'en suis assuré. On laisse alors le tout en repos pendant 24 heures ; au bout de ce temps, la matière résinoïde s'est collée au fond du verre et permet qu'en décantant le liquide on obtienne celui-ci assez clair pour que toute filtration soit inutile. On lave le flacon dans lequel s'est formé le précipité et on ajoute l'eau de lavage à la solution delphique ; on décompose alors celle-ci par la potasse étendue de beaucoup d'eau ; on la sépare par le filtre, on la lave à plusieurs eaux, on la reprend par de l'alcool à 40°, on filtre de nouveau, on distille et on obtient une matière d'apparence résineuse, légèrement jaunâtre et très alcaline, que l'on traite par de l'eau distillée bouillante pour en séparer un peu de nitre, puis enfin par l'éther qui dissout l'alcali et laisse un résidu que nous allons actuellement examiner.

Si on m'a bien suivi, on a dû voir que la delphine que j'avais obtenue d'abord n'était pas homogène, et qu'elle était composée de trois substances toutes solubles dans l'alcool et l'eau sulfurique, mais dont une se sépare de son sulfate par l'acide nitrique et produit en se séparant un éclaircissement dans le liquide ; les deux autres, précipitées ensuite par un alcali, se désunisssent par l'éther qui dissout le véritable alcali organique, la delphine. La substance résineuse que l'acide nitrique sépare ne mérite pas une grande attention de notre part, attendu qu'elle ne présente aucun caractère remarquable.

Sans vouloir faire une étude bien longue de la substance soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther, je m'arrêterai quelques instans de plus que sur la substance

précédente, attendu qu'elle jouit d'une âcreté assez forte et qu'elle peut s'obtenir toujours identique d'après le procédé que j'ai indiqué. Je l'étudierai sous le nom de *staphisain*.

Du staphisain.

Le staphisain est solide à la température ordinaire, légèrement jaunâtre, entre en fusion à 200° centigrades. A une température plus élevée, il se décompose, laisse une quantité énorme de charbon et dégage des produits ammoniacaux.

L'acide nitrique lui fait perdre ses propriétés à l'aide de la chaleur et le transforme en une résine amère, acide, très peu importante et qui se rapproche beaucoup de l'acide cholestérique par son aspect; comme lui aussi elle contient de l'azote. Le chlore, à la température ordinaire, n'offre non plus aucun phénomène; à 150°, il l'altère, le fonce en couleur, le rend très cassant et lui enlève sa saveur âcre; le produit d'ailleurs est en partie soluble dans l'éther et l'alcool, et la liqueur ne jouit d'aucune âcreté commune au staphisain.

Les acides étendus le dissolvent à la manière des alcalis organiques, mais sans donner lieu à de véritables combinaisons salines.

L'eau se borne à dissoudre quelques millièmes de ce corps et acquiert une saveur âcre.

0,325 de staphisain ont donné :

d'acide carbonique......	0,866
contenant carbone......	0,2399
d'eau	0,255
contenant, d'hydrogène..	0,0283

Dans cette même expérience, j'ai obtenu en poids, d'azote, 0,01865.

D'après la méthode de M. Gay-Lussac, j'ai obtenu pour 100, azote 5,82, nombre très rapproché du premier, comme il est facile de le voir. En calculant l'analyse, on trouve pour composition de la matière :

		Atomes.	Analyse calculée.
Carbone....	73,566	16	73,89
Azote......	5,779	1	5,35
Hydrogène..	8,709	23	8,67
Oxigène....	11,946	2	12,09

De la delphine.

La delphine obtenue et purifiée d'après le procédé que j'ai indiqué, est d'un aspect légèrement ambré, acquiert par la division une couleur presque blanche; elle est solide, se dissout dans l'éther et encore mieux dans l'alcool, à peine dans l'eau à toutes les températures. Sa saveur est insuportable par son âcreté qui prend à la gorge et qui persiste long-temps dans son action. Elle ne cristallise pas.

Il faut une température de 120° pour la faire entrer en fusion, une plus forte chaleur la décompose et la charbonne; le charbon abonde comme résidu; et, nous

verrons plus loin qu'il se trouve en grande quantité dans cette substance.

Les acides étendus la dissolvent sans l'altérer; concentrés, ils la décomposent en agissant diversement; le sulfurique la rougit d'abord, puis la charbonne; le muriatique ne présente rien de semblable; le nitrique ne la dissout pas très bien à la température ordinaire; à chaud, il se comporte à peu près comme avec le corps que nous venons d'étudier.

Le chlore est le corps qui semble agir d'une manière plus marquée sur la delphine; à la température ordinaire l'action est nulle, mais à 150°, à 160°, il l'attaque vivement la colore en vert, puis en brun foncé et la rend excessivement friable. Il se forme de l'acide hydrochlorique pendant l'expérience. La masse qui, comme on sait, était soluble dans l'alcool, ne l'est plus qu'en partie après l'opération; l'éther ne dissout aussi qu'une partie de cette matière qui est différente de celle que l'alcool a dissoute; il reste enfin un résidu pulvérulent d'une couleur marron foncé. Le rapport de l'azote au carbone dans ces trois composés est absolument le même : je l'ai trouvé dans l'un, comme 1 : 15,26, dans l'autre de 1 : 15,30, et dans celui obtenu par l'éther comme 1 : 15,10. La différence est si petite qu'elle ne peut dépendre que de l'analyste.

Cette observation est assez importante et explique difficilement leur différence de solubilité et d'aspect; la partie soluble dans l'alcool colorait celui-ci en jaune foncé sale, la solution éthérée était rouge et le résidu insoluble d'une couleur roussâtre. Il est très probable que l'oxigène n'était pas dans les mêmes proportions

dans ces corps, en supposant qu'ils continssent encore de l'hydrogène, ou bien il faudrait supposer que les molécules ne sont pas également groupées dans ces produits et les considérer comme isomériques.

Je n'ai pas cru devoir faire une analyse complète de ces matières, attendu qu'elles ne présentaient pas de formes déterminées et qu'elles n'offraient d'autres caractères extérieurs que ceux qui appartiennent aux résines ; si j'ai même poussé jusque-là l'examen de ces substances, c'était pour faire voir clairement quelle avait été l'action du chlore sur la delphine et quels avaient été les principes attaqués de préférence. L'analyse que je me suis borné à faire suffit, je crois, pour arriver à ce but.

En cherchant maintenant la composition élémentaire de ce corps, nous trouvons que 0,500 de delphine donnent

d'acide carbonique	1,387
contenant carbone	0,3835
d'eau..................	0,400
contenant, d'hydrogène .	0,0444

Une autre analyse, sur une quantité de 0,258 de matière, a donné :

Acide carbonique	0,7148
Eau	0,206
Air sur-azoté	120 cent. cubes.

La température étant à 12°, la pression à 76, cet air contenait à 0° et 0,76 de pression, azote en excès 11,88, dont le poids est de 15,06, ce qui fait pour 100 :

Première analyse.

Carbone..........	76,69
Hydrogène........	8,88

Deuxième analyse.

Carbone..........	76,58
Hydrogène........	8,86
Azote............	5,84

Une autre expérience pour déterminer le rapport de l'azote au carbone, d'après la méthode de M. Gay-Lussac, c'est-à-dire en opérant la combustion dans le vide, m'a donné les résultats suivans : température 14°, pression 0,763, gaz obtenu d'une quantité inconnue de substance 340 centimètres cubes, dont 329 ont été absorbés par la potasse. A la température de 0° et à 76 pression, la tension de la vapeur d'eau admise dans nos calculs, nous obtenons :

Gaz absorbé...............	327,97
contenant carbone..........	179,80
Azote en volume..........	10,97
dont le poids = ...	13,90

Ce qui donne enfin pour composition de la delphine :

		Composition atomique.	
Carbone.....	76,69	27 =	2063,826
Azote.......	5,93	2 =	177,036
Hydrogène...	8,89	38 =	237,120
Oxigène.....	7,49	2 =	200,000

Dans deux expériences que j'ai faites pour déterminer l'équivalent de la delphine, d'après le procédé de M. Liebig, j'ai obtenu les résultats suivans :

150 delphine ont absorbé	26 de gaz hydrochlorique	= p. %	17,33
271	48	=	17,71

Si l'on cherche maintenant l'équivalent de la matière en partant de la moyenne, on tire le chiffre 2597 ; j'abandonne les fractions, il nous suffit de ce nombre pour nous faire avoir quelque confiance en celui obtenu de l'analyse ultime de la matière et qui égale 2677,982. Calculant donc l'analyse d'après ce poids atomique, nous obtenons : carbone 77,03, azote 6,61, hydrogène 8,86, oxigène 7,50.

De la vératrine.

La vératrine, base salifiable organique éminemment sternutatoire, découverte par MM. Pelletier et Caventou, et, presque en même temps, par M. Meysner en Allemagne, se trouve dans l'ellébore blanc, dans la sévadille et probablement dans beaucoup d'autres plantes de ce genre. C'est une substance assez rare et difficile à obtenir d'après les procédés connus, surtout ceux qui indiquent le sous-acétate de plomb ; mais si on applique le procédé que nous venons d'employer pour la delphine, elle s'obtient sans la moindre difficulté, et, en ne la purifiant pas par l'acide nitrique, chose entièrement inutile pour le commerce, on peut avoir grandement un gros de vératrine par livre de sévadille.

La vératrine obtenue par ce procédé n'est pas assez

pure pour être étudiée, comme les expériences suivantes vont le démontrer.

Cette substance est sous forme de résine jaune, cassante et fusible; divisée elle paraît blanche; mais si on la dissout soit dans l'alcool soit dans l'eau acidulée, elle colore fortement en jaune les dissolutions, signe de son impureté, d'autant plus que la solution, quoi qu'on fasse, ne peut prendre aucune forme cristalline; si on étend d'assez d'eau le sulfate de vératrine tel que nous l'avons obtenu ci-dessus, et que l'on y verse par gouttes de l'acide nitrique, on détermine un abondant précipité noir et poisseux; en décantant le liquide après son éclaircissement et en le décomposant par de la potasse très étendue d'eau, on obtient la matière alcaline qu'il suffit de laver à l'eau froide et de reprendre par de l'alcool à 40° bouillant pour l'avoir isolée de tout sel inorganique. On obtient alors une résine colorée légèrement en jaune qui contient au moins trois substances, dont une entièrement nouvelle, capable de cristalliser parfaitement bien. Pour séparer ces matières les unes des autres, je traite par l'eau bouillante la masse obtenue; ce liquide se colore en jaune, dissout beaucoup de matière en même temps que la matière nouvelle qui se dépose par le refroidissement sous forme de cristaux très légèrement roses. Cette substance sera étudiée plus loin sous le nom de *sabadilline*, et je ferai voir qu'elle est parfaitement distincte de la vératrine. L'eau mère ne contient que des traces de cette matière, que l'on achève d'enlever par les moyens connus, et contient beaucoup d'une substance qui se sépare à mesure que l'eau se concentre sous forme de gouttelettes huileuses nageant sur le liquide;

l'évaporation complète donne cette matière résineuse ayant une couleur rougeâtre, très âcre, et que j'étudierai d'une manière rapide sous le nom de *résinigomme* de sabadilline.

Après ce traitement par l'eau, de l'extrait alcalin, on en fait un second par l'éther pur jusqu'à ce que ce liquide n'attaque plus rien de la substance; en abandonnant la solution à l'air libre dans un vase convenable, on a pour produit une matière presque blanche analogue de la poix, à qui peut devenir cassante en la chauffant légèrement dans le vide. C'est la vératrine de MM. Pelletier et Caventou.

Enfin le résidu abandonné de l'éther s'était singulièrement desséché : il est, comme on vient de le voir, insoluble dans l'eau et l'éther sulfurique. Il a été redissous par l'alcool; et celui-ci, chassé par la chaleur, a laissé la résine particulière qui recevra le nom de *vératrin.*

Du vératrin.

Ce corps est brun, insoluble dans l'éther et dans l'eau, solide à la température ordinaire, et liquide à 185° centigrades; chauffé fortement, il se décompose en produisant des produits azotés. Il se combine aux acides étendus sans les saturer, et ne produit aucune combinaison de ce genre cristallisable. Son extraction est facile; le moyen que j'ai indiqué est fidèle et sûr.

L'acide nitrique ne le transforme pas en acide oxalique ni en aucun autre. Le chlore ne présente pas non plus des phénomènes dignes de remarque.

Les alcalis ne se combinent pas à lui et le précipitent constamment de ses dissolutions acides.

Si l'on cherche le rapport des élémens qui constituent ce corps, et qu'on se serve à cet effet de l'appareil de M. Liebig, on obtient sur 0,350 de vératrin :

Acide carbonique.....	0,84
contenant carbone.....	0,2358
Eau.................	0,227
contenant hydrogène...	0,0252

Ce qui donne pour 100 :

Carbone.........	67,39
Hydrogène........	7,20

Une autre analyse sur 0,210 de matière m'a donné :

Acide carbonique...	0,501
Eau..............	0,145

Air sur-azoté 75 centimètres cubes à 12° centigrades, 0,762 de pression. Ce gaz contenait pour 100, 17 centimètres cubes d'azote en excès, qui se réduisent à 12,95 pour 75 centimètres cubes, qui donnent, le calcul fait, 13,9 d'azote en poids.

Cette analyse, pour l'azote, s'accorde parfaitement avec celle qui suit, et qui a été faite d'après la méthode de M. Gay-Lussac, car j'ai obtenu à la température de 16°, pression 0,755 d'une quantité inconnue de matière, 300 centimètres cubes de gaz, dont 288 ont été absorbés par la potasse, ce qui produit à 0° degré de température et à la pression exigée dans tous les calculs de ce genre, 10,70

d'azote et 265,38 d'acide carbonique; rapport qui donne pour 100 de vératrin 6,28, chiffre que l'on obtient d'ailleurs de la proportion suivante : 145 : 13,56 :: 67,39 : $x = 6,28$.

Cette analyse étant d'accord avec la première, je me servirai de la moyenne pour la calculer dans le système atomique. L'expérience ayant donné 67,39 de carbone, 6,28 d'azote, 7,20 d'hydrogène, 19,13 d'oxigène, on trouve que les atomes simples correspondans sont :

Carbone......	14	=	1042,132
Azote.........	1	=	88,518
Hydrogène.....	18	=	112,320
Oxigène.......	3	=	300,000

L'analyse calculée d'après cette formule se trouve peu différente de celle trouvée par l'expérience, et le plus grand écart ne se fait guère sentir que sur l'azote, car j'obtiens :

Carbone..........	67,67
Azote............	5,64
Hydrogène........	7,15
Oxigène..........	19,54

De la vératrine pure.

Déjà nous avons dit un mot de cette substance et nous avons indiqué un moyen pour l'obtenir toujours identique, et, comme cette matière a été assez bien étudiée par MM. Pelletier et Caventou, je n'ajouterai ici que quelques propriétés échappées à ces auteurs.

La vératrine se présente sous forme de résine presque

entièrement blanche et incristallisable, solide, friable et se fondant à la température de 115° centigrades. Les auteurs ont trouvé son point de fusion beaucoup plus bas ; je ne sais d'où peut provenir cette différence de fusibilité. Ce corps réagit à la manière des alcalis sur la teinture de tournesol rougie. Il se combine aux acides et les sature, forme avec plusieurs des sels qui cristallisent. Cette base est presque insoluble dans l'eau ; l'alcool et l'éther sont ses meilleurs dissolvans.

Le chlore ne présente pas de réaction curieuse avec cette substance.

J'ai dit que les acides formaient avec la vératrine des sels cristallisables ; cette propriété n'avait pas été aperçue des auteurs de la découverte de cet alcali, car ils n'ont décrit aucun de ses sels, et personne, que je sache, depuis eux, n'en a fait la remarque ; et, comme j'ai obtenu un sulfate et un hydrochlorate parfaitement purs, je vais en parler brièvement.

Sulfate de vératrine.

Le sulfate de vératrine s'obtient en triturant cette base avec un peu d'eau acidulée par l'acide sulfurique ; à mesure que l'on agite, on voit la masse s'attaquer, s'épaissir beaucoup et prendre un aspect spumeux ; quand toute la masse s'est revêtue de ce caractère. On peut considérer l'alcali végétal comme sulfatisé ; alors on ajoute un peu plus d'eau et on chauffe au bain-marie pour obtenir une dissolution parfaite. On facilite le phénomène en acidulant le liquide. Quand le tout est dissout, on le passe au filtre et on l'abandonne à lui-même

pour obtenir des cristaux. Au bout de deux ou trois jours seulement, on voit un commencement de cristallisation; quand elle est complète, on décante le liquide et on lave le sel, puis on le sèche sur du papier joseph.

Le sulfate de vératrine ainsi obtenu est en longues aiguilles très déliées qui m'ont paru des prismes à quatre pans. Il se compose de

Vératrine........	100,00
Acide............	14,66

Lorsqu'on le chauffe, il se fond, perd son eau de cristallisation qui est égale à deux atomes et se charbonne instantanément en dégagant des vapeurs blanches mélangées d'acide sulfureux.

Muriate de vératrine.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz acide hydrochlorique sec sur de la vératrine, que l'on dissout la masse dans l'eau sans la purger de son excès d'acide par un courant d'acide carbonique ou simplement d'air atmosphérique, ou bien qu'on muriatise cet alcali avec de l'acide hydrochlorique très étendu d'eau, comme je l'ai indiqué pour le sulfate et que l'on abandonne la solution, on obtient dans l'un et l'autre cas des cristaux de muriate; mais moins durs et moins allongés que les cristaux de sulfate de la même base.

L'hydrochlorate de vératrine est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, se décompose très facilement par la chaleur. Il est composé de

3418,554 de base = 1 atome.
455,130 d'acide = 1 atome.

La vératrine a donné à l'analyse sur 0,500 de matière :

d'acide carbonique	1,28
d'eau	0,344

Ce qui produit pour 100 de cette substance :

Carbone.......	70,786
Hydrogène.....	7,636

Dans la même expérience, j'ai obtenu d'air sur-azoté, 127 cent. cub. (la température étant à 11°, la pression à 0,77) qui contenaient, d'azote en excès, 21,47, lesquels se réduisent, après avoir tenu compte de la chaleur, du poids de l'atmosphère et de la force élastique de la vapeur d'eau, à 21,34, d'où je tire pour composition de la vératrine les nombres suivans :

Carbone.......	70,786
Azote.........	5,210
Hydrogène.....	7,636
Oxigène.......	16,368

Une deuxième analyse se rapproche singulièrement de la première, car j'ai obtenu pour 0,337 de matière :

Acide carbonique	0,859
Eau	0,233

D'un autre côté, une quantité inconnue de substance a produit à la température de 10,5 et à la pression de 0,765, gaz 681 centimètres cubes, dont 22 n'ont pas été dissous par la potasse, ce qui nous donne à 0° de température et de pression :

Acide carbonique . . .	629,88
contenant carbone . . .	345,30
Azote en poids	26,63

Ce qui établit enfin pour seconde analyse, carbone 70,48, azote 5,43, hydrogène 7,67, oxigène 16,42.

La première analyse correspond à

Carbone	34	atomes	=	2598,892
Azote	2		=	177,036
Hydrogène . . .	43		=	268,320
Oxigène	6		=	600,000

Si l'on rétablit les résultats en centièmes d'après cette formule, on obtient :

Carbone	71,247
Azote	4,850
Hydrogène	7,510
Oxigène	16,394

De la sabadilline.

La sabadilline s'obtient comme je l'ai indiqué plus haut; elle est sous forme de petits cristaux partant d'un centre et divergeant vers la circonférence, formant, par cette disposition, des espèces d'étoiles solitaires. La forme de chaque cristal est assez difficile à déterminer, elle m'a parue être hexaédrique.

Cette substance est blanche, d'une âcreté insupportable; la chaleur la décompose sans la sublimer; elle commence à entrer en fusion à 200°, alors elle s'offre sous l'aspect résineux et brunâtre. En élevant davantage la

température elle devient noire, produit une légère fumée, puis se décompose entièrement en laissant, quand on opère dans un tube, un charbon considérable.

L'eau dissout assez bien la sabadilline au moyen d'une douce chaleur, et la laisse déposer sous forme de cristaux plus ou moins réguliers à mesure qu'elle se refroidit; mais il faut pour que la cristallisation se manifeste que la solution soit à un certain degré de concentration, ou qu'il y ait de la résinigomme dans la même solution.

Cette propriété de la sabadilline de se dissoudre parfaitement dans l'eau et de cristalliser, sont deux caractères qui la distinguent de la vératrine.

L'alcool est le meilleur dissolvant de la sabadilline; il en dissout plusieurs fois son poids, mais cet agent ne permet jamais à la matière de cristalliser; l'éther n'en dissout pas de traces; troisième caractère bien tranché qui la distingue encore de la vératrine, qui, comme nous venons de le voir, se dissout parfaitement bien dans l'éther.

L'acide sulfurique concentré la brunit et la charbonne; dilué convenablement, il forme avec la sabadilline un sulfate cristallisable. L'acide hydrochlorique se comporte de même et donne un hydrochlorate.

L'acide nitrique la décompose entièrement à chaud, la transforme en résine acide sans donner de traces d'acide oxalique.

Le chlore ne donne aucune réaction bien importante, il se borne à lui enlever son hydrogène et à la laisser sous forme de masse brune et friable.

La sabadilline est fortement alcaline et sature une quantité d'acide assez grande. Le sulfate contient :

Sabadilline	100
Acide............	19

Analyse.

0,637 de sabadilline cristallisée chauffée dans le vide et à la température de 180° centigrades, ont perdu 0,061, ce qui fait pour 100, 9,58.

0,612 chauffés dans les mêmes circonstances et à la même température, ont perdu 0,058 = pour 100, 9,49. Ces deux analyses présentent peu de différence et méritent d'être considérées comme exactes.

0,400 de cette substance fondue m'ont donné :

Acide carbonique ...	0,93
Eau	0,247

Ce qui donne pour 100 de cette matière :

Carbone.....	64,287
Hydrogène...	6,850

0,372 ont donné :

Acide carbonique ...	0,86
Eau	0,232

d'où nous tirons pour le carbone le chiffre 64,09, et pour l'hydrogène 6,92.

Dans cette même expérience j'ai recueilli, la température étant à 12°, la pression à 76, air sur-azoté 130 centim. cubes qui contenaient pour 100; 97,78 d'azote, et par conséquent 18,78 de ce gaz en excès, et 24,41 pour 130, qui, à 0° de température et de pression se

réduisent à 23,31, dont le poids est de 29,545 pour 372 de sabadilline, et de 7,94 pour 100.

Une autre analyse d'après la méthode de M. Gay-Lussac a produit, à la température de 9,2 et à la pression de 0,765, 157 centimètres cubes de gaz; 149 ont été dissous par la potasse à 0°,76 pression, le gaz obtenu se réduit à 152,71, et le résidu d'azote à 7,77 pesant 9,84. A l'aide de la proportion 79,456 : 9,84 :: 64,287 : $x =$ 7,961; on tire pour quatrième terme un nombre peu différent de celui que j'ai obtenu dans la première expérience qui a été faite d'après ma méthode; en effet, dans les deux cas le rapport de l'azote au carbone est comme 1 : 8, ce qui nous permet d'établir pour composition de la sabadilline les nombres suivans qui proviennent de la moyenne.

		Atomes.	Analyse calculée.
Carbone....	64,18	20	64,55
Azote......	7,95	2	7,50
Hydrogène..	6,88	26	6,85
Oxigène....	20,99	5	21,10

L'équivalent de la sabadilline tiré de la capacité de saturation de ce corps pour l'acide sulfurique est égal à 2637,684. Il est bien loin d'être d'accord avec l'atome trouvé directement de l'analyse ultime de la matière qui est de 2368,036; mais si l'on admet dans ce corps deux atomes d'eau, comme les analyses précédentes sembleraient l'indiquer (1), on obtient un chiffre peu différent du premier; en effet il est égal à 2593. D'après cette

(1) En calculant les analyses précédentes, on trouve 2 at. 1/4

manière de voir, la matière nouvelle se combinerait aux acides à l'état d'hydrate, et sa véritable formule serait $C^{20} + Az^{2} + H^{30} + O^{7}$, ou si l'on aime mieux, $C^{20} + Az^{2} + H^{26} + O^{5}$ = sabadilline anhydre + Aq^{2} = sabadilline cristallisée (bi-hydrate de sabadilline), telle qu'elle semble se trouver dans ses combinaisons.

Il semblerait aussi, d'après cette manière d'envisager le phénomène, que l'eau entrerait dans celui de l'alcalescence. Ce qu'il y a de certain, c'est que de la sabadilline anhydre dissoute dans de l'alcool absolu présente à peine une réaction alcaline, tandis que la sabadilline cristallisée, dissoute dans le même alcool, réagit vivement à la manière des alcalis. Ce phénomène est bien singulier sans doute, mais d'après tout ce que nous connaissons maintenant sur la présence ou l'absence de l'eau dans les principes immédiats, il n'a rien qui doive nous étonner, ce n'est qu'un fait à côté d'un autre, et bientôt, n'en doutons point, il viendra s'en grouper un grand nombre, peut-être plus surprenans, et qui prouveront que, bien que l'eau soit un liquide indifférent il a néanmoins la faculté de disposer les molécules des corps à acquérir des propriétés qu'elles ne présentaient pas d'abord, soit en changeant leur arrangement, soit en agissant comme conducteur des propriétés.

---

d'eau de cristallisation pour 2368 de sabadilline ; mais il est tout à présumer qu'il me sera échappé quelque erreur, et que la sabadilline ne contient véritablement que deux atomes d'eau.

De la résinigomme de sabadilline, ou mono hydrate de sabadilline.

On vient de voir que la sabadilline pouvait être considérée comme une base à deux atomes d'eau. La matière que j'ai annoncée sous le nom de résinigomme, bien qu'elle ne perde rien sous le vide, pas même lorsqu'on la chauffe, présente cependant une composition telle qu'elle peut être considérée comme un atome de sabadilline anhydre, plus un atome d'eau, comme on le verra plus loin; mais l'eau dans cette substance s'y trouverait en combinaison intime et différemment que dans la sabadilline cristallisée, au point qu'on ne peut pas dire précisément si elle y existe à l'état d'eau ou à l'état d'oxigène et d'hydrogène séparés; il est tout à présumer que c'est dans cette dernière condition qu'elle s'y trouve. Quoi qu'il en soit, je me plais à m'abandonner pour le moment aux idées du jour, et m'abstiens de toute réflexion à cet égard, persuadé que bientôt tous ces phénomènes s'éclairciront.

La sabadilline monohydratée (résinigomme) est une substance très soluble dans l'eau; elle est rougeâtre, susceptible d'acquérir sous le vide lorsqu'on la chauffe légèrement, une apparence spongieuse d'une friabilité parfaite; elle possède des caractères d'alcalinité; elle sature à peu près autant d'acide que la substance précédente, mais ne cristallise pas avec ces corps comme la sabadilline. Les alcalis la précipitent toujours de ses

combinaisons salines et ne se combinent pas avec elle. Elle entre en fusion à 165°.

L'alcool dissout ce corps avec la plus grande facilité; l'éther des traces.

Les acides nitrique, sulfurique et hydrochlorique ne présentent rien de remarquable en réagissant sur cette substance.

D'après ce que je viens de dire, on prévoit facilement quel doit être le rapport des principes constituans de ce corps; toutefois, je vais, sans aucun détail analytique, donner la moyenne de deux analyses faites avec le plus grand soin et toujours d'après les principes plus haut exposés.

		Atomes.	Analyse calculée.
Carbone....	60,998	20	61,63
Azote......	7,230	2	7,13
Hydrogène..	7,251	28	7,04
Oxigène....	24,521	6	24,20

Les alcaloïdes, comme les alcalis minéraux, se combinent avec les acides dans des rapports simples; c'est un fait bien prouvé par tout ce que nous savons sur ces corps jusqu'à présent, car je ne sache pas qu'aucune expérience nette soit venue contredire cette importante loi; il faudrait donc se déclarer tout-à-fait réfractaire au système des proportions définies pour admettre, sans faits, qu'il n'en est pas ainsi. Il serait donc assez agréable de pouvoir représenter par une formule simple les combinaisons des alcalis végétaux avec les acides.

M. Berzélius, à qui nous devons la manière ingé-

nieuse de représenter les corps par des formules, a choisi le signe — pour représenter les acides végétaux; il place ce trait sur l'initiale de l'acide; ainsi l'acide acétique est offert par $\overline{A}$, l'acide oxalique par $\overline{O}$, etc. M. Berzélius ne nous a point dit pourquoi il a choisi ce signe plutôt qu'un autre; mais il est probable que c'est parce que les acides jouissent de l'électricité en moins. Partant de cette idée, je proposerai de représenter les alcalis organiques de la même manière; mais en plaçant sur leur initiale le signe +, par ce moyen, on pourrait établir des formules courtes et intelligibles. Je vais, d'après cette règle, formuler les sels que je viens de faire connaître, et ces exemples suffiront pour tous les sels à base organique (1).

$\overset{+}{De} + \underline{Ch}\ \underline{H}$ = hydrochlorate de delphine.

$\overset{+}{V} + \dddot{S}\ Aq^2$ = sulfate de vératrine.

$\overset{+}{Sa} + Aq^2 + \dddot{S}\ Aq^4 = \overset{+}{Sa} + \dddot{S}\ Aq^6$ = sulfate de sabadilline.

$\overset{+}{Sa} + \dddot{S}\ Aq^5$ = sulfate de résinigomme (monohydrate de sabadilline).

Parmi les substances que je viens d'examiner, et dont

(1) Je ferai remarquer que tous ces sels ainsi formés sont légèrement acides; mais que cet excès d'acide est indispensable à leur formation, d'où j'ai droit de les considérer comme neutres et de partir de ces composés pour établir l'équivalent des bases qui les constituent, d'autant plus que la proportion d'acide est constante.

plusieurs m'appartiennent, il n'en existe aucune qui présente de ces phénomènes remarquables qui expliquent souvent des anomalies bizarres que l'on rencontre fréquemment dans le règne organique ; je n'ai dans mon mémoire aucune transformation curieuse ; mais il est à remarquer que ces phénomènes s'observent presque toujours sur les substances qu'il est convenu d'appeler neutres, et rarement sur les matières négatives ou positives ; ainsi, tous les chimistes connaissent les belles observations de M. Liebig sur l'huile d'amandes amères ; celles plus anciennes de M. Dumas sur l'oxamide et qui ont servi de type ; celles toutes récentes de MM. Boutron-Charlard et Pelouze sur l'asparagine ; enfin, j'ai moi-même fait connaître une substance qui, sans présenter le brillant des matières que je viens de nommer, s'est offerte à nous comme une sorte de Protée (la méconine) ; eh bien ! toutes ces substances ne sont-elles pas parfaitement neutres? Aucune parmi elles ne sont ni acides ni alcalines, au point qu'on les prendrait pour des combinaisons.

Les corps que je viens d'examiner dans mon mémoire jouissent presque tous d'une certaine alcalinité, et il semble qu'étant revêtus de ce grand caractère, ils doivent être privés de tout autre. Quoi qu'il en soit, l'alcalinité des matières organiques est un fait bien remarquable que les chimistes n'ont pas encore expliqué, et je doute que l'on y parvienne jamais ; en effet, il me semble qu'il est aussi impossible de dire pourquoi la quinine est alcaline, qu'il l'est d'expliquer la légèreté de l'hydrogène et l'infusibilité du platine. Ce sont des proprié-

tés qui font reconnaître le corps, mais la cause des propriétés sera à toujours inconnue.

Plusieurs chimistes, avec M. Robiquet, ont pensé que cette propriété alcaline appartenait à de l'ammoniaque qui se trouvait dans la matière, l'analyse ayant démontré constamment de l'azote dans les alcalis végétaux; sans doute il semblerait que l'azote entrerait pour beaucoup dans ce phénomène; mais l'on sait avec quelle sagacité cette opinion a été combattue par MM. Dumas et Pelletier qui sont venus avec des chiffres infirmer cette manière de voir. M. Liebig, célèbre chimiste allemand, que j'ai cité tant de fois dans mon mémoire, a fait il y a peu de temps une remarque bien curieuse qui parlerait en faveur des idées de M. Robiquet sur l'alcalinité de certaines substances végétales; il a observé que tous les alcalis végétaux contenaient deux atomes d'azote, quantité absolument la même que celle qui se trouve dans l'équivalent de l'ammoniaque. Cette observation est bien curieuse sans doute, mais elle n'explique pas encore le phénomène qui nous occupe, car nous trouvons plusieurs substances contenant deux atomes d'azote sans qu'elles soient pour cela revêtues du caractère de l'alcalinité; quant à moi, je croirais aisément que si l'azote était à l'état d'ammoniaque dans le corps, il suffirait de faire un sel avec l'alcaloïde pour le décomposer et éliminer l'atome d'ammoniaque, et dans ce cas, la matière ne pourrait contracter aucune combinaison de ce genre; tandis qu'il n'en est pas ainsi.

Sans vouloir prétendre expliquer ce phénomène, je suis comme persuadé que tous les élémens qui compo-

sent le corps concourent à le produire, et que la cause en est plutôt physique que chimique : je veux dire que l'alcalinité dépend entièrement de la forme et du groupement des atomes, et je croirais volontiers encore que, dans les alcalis organiques, les élémens simples sont groupés de telle manière que la molécule qui en résulte possède une forme toute particulière qui serait la même pour tous les alcaloïdes : qu'il en est enfin de ce phénomène comme de celui si surprenant de l'électricité qui peut, en s'élançant du même corps, se présenter à nous de deux manières différentes, selon que le corps qui le produit est poli ou dépoli.

Du reste, cette diversité d'opinions prouve dans quelle ignorance nous sommes quand nous voulons expliquer le jeu des êtres qui nous entourent; elle prouve aussi que le chimiste philosophe n'est pas toujours celui qui se livre aux douces rêveries ou spéculations théoriques du cabinet; mais bien celui qui, dans son laboratoire, s'abandonne aux recherches pénibles afin d'entasser faits sur faits, sauf plus tard à coordonner les phénomènes qu'il a observés afin d'en dérouler les conséquences, soit pour appuyer la théorie existante, soit pour établir un système nouveau.

MÉMOIRE *sur la Théorie mathématique des Températures terrestres;*

Lu à l'Académie royale des Sciences le 4 mars 1833,

PAR G. LIBRI.

Dans le mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, je me suis appliqué à déterminer par l'analyse mathématique l'état des températures dans l'intérieur de la terre. On sait qu'en s'enfonçant à peine d'un mètre dans le sol, les variations diurnes de température qu'on observe à la surface, disparaissent; à une plus grande profondeur, les variations annuelles aussi cessent d'être appréciables, et il ne reste que l'effet dû au changement de latitude et aux circonstances locales à la surface. Si l'on se bornait à ce premier aperçu, on pourrait croire que la chaleur terrestre est due à la chaleur solaire, combinée avec la somme de toutes les quantités de chaleur qui nous sont envoyées par les astres, somme que les physiciens ont désignée par le nom de température de l'espace. Mais il n'en est pas ainsi : les observations prouvent qu'à partir du point où les variations annuelles ont cessé d'être sensibles, les températures augmentent rapidement à mesure qu'on descend vers le centre de la terre. Cet accroissement qui ne saurait être l'effet d'aucune cause extérieure, démontre que notre globe possède une chaleur qui lui est propre, due peut-être aux circonstances qui ont accompagné sa for-

nation. Mais si cette chaleur intérieure est mise hors de doute par les observations, des explorations souterraines qui se bornent à une très petite portion de l'enveloppe superficielle, ne sauraient nullement conduire à la détermination de la loi de la distribution des températures terrestres. Pour déterminer cette loi, il faut avoir recours à l'analyse.

Le problême du refroidissement d'une sphère échauffée primitivement d'une manière quelconque, a été résolu pour la première fois par M. Fourier. On sait que pour un instant donné les températures sont exprimées par une série dont tous les termes sont fonction à la fois du temps et de la distance au centre. Lorsque le temps est très grand, la valeur de la série entière se réduit sensiblement à la valeur des premiers termes. Mais ici l'analyse présentait une difficulté assez grave. Ces premiers termes contiennent une fonction circulaire qui, dans le cas général, paraît devoir changer plusieurs fois de signe et passer alternativement du positif au négatif; de manière que l'intérieur de la terre semblerait présenter, depuis la surface jusqu'au centre, une suite alternative de couches, dont les unes seraient à des températures fort élevées, et les autres se trouveraient audessous de zéro. Cette conséquence, qui est contraire à toutes les lois de la physique, ne pouvait pas ressortir d'une analyse rigoureuse. En effet, en discutant les valeurs des racines d'une équation transcendante qui résulte de la condition de la surface, on démontre que l'expression de la température terrestre ne doit pas changer de signe depuis la surface jusqu'au centre, et que cette température, même en supposant le globe ter-

restre composé de couches héterogènes, ira toujours en augmentant ou en diminuant; et comme l'observation prouve que le signe de la variation est positif dans les couches superficielles, il en résulte que les températures iront toujours en croissant à mesure qu'on s'approchera du centre de la terre.

Ce résultat analytique nous paraissait manquer à la théorie des températures terrestres; il subsiste toujours quelle qu'ait été la distribution de la chaleur dans l'intérieur du globe à des époques très éloignées de nous. Et il se trouve par là dégagé de toute hypothèse géogonique.

La chaleur intérieure paraît croître avec une telle rapidité, qu'on est porté à supposer qu'à une profondeur, qui n'est pas très considérable, la masse terrestre se trouve en fusion. Si cela était, la distribution de la chaleur suivrait une autre loi d'après la manière connue dont les liquides se refroidissent par l'abaissement des couches qui, en perdant de leur chaleur, deviennent plus denses. Mais dans l'intérieur du globe les couches profondes sont soumises à l'action d'une immense pression, qui en diminue le volume, de manière à rendre plus difficile le mouvement ascensionnel qu'elles devraient éprouver pour céder la place aux couches supérieures refroidies. Au reste, je reviendrai sur cette question dans une autre circonstance, en appliquant à un liquide qui s'échauffe l'équation générale du mouvement de la chaleur dans les corps hétérogènes, donnée pour la première fois par M. Poisson.

La théorie mathématique de la chaleur s'accorde avec un grand nombre de faits géologiques pour attester, qu'à

des époques très anciennes, la température de la surface terrestre était plus élevée qu'elle ne l'est maintenant. Mais il y a loin de là à cette croyance du vulgaire d'après laquelle le globe se serait refroidi sensiblement depuis un petit nombre de siècles. Les recherches de M. Arago sur l'histoire des hivers rigoureux ont prouvé, quant à la surface, que depuis 2000 ans les maxima de froid n'avaient pas augmenté. On sait que M. de Laplace, en discutant les anciennes observations des éclipses, a démontré que la durée moyenne du jour n'a pas varié d'un centième de seconde depuis les observations des Chaldéens : et comme, si la température moyenne de la terre considérée depuis la surface jusqu'au centre, avait diminué d'un centième de degré, le rayon terrestre se serait raccourci d'un dix-millionième, et par suite la vitesse angulaire de rotation aurait augmenté d'un cinquantième de seconde, il en résulte qu'on est bien loin de pouvoir même assigner un centième de degré à la variation de température dans l'espace de 2500 ans. Il est vrai que M. de Laplace n'a pas considéré dans son analyse le refroidissement possible de la lune qui aurait dû accompagner celui de la terre. Mais le refroidissement de ce satellite, s'il avait eu lieu, n'aurait pu influer que sur la vitesse de son mouvement de rotation; le mouvement de translation serait resté toujours le même, de manière que le calcul des éclipses n'en aurait été aucunement affecté. Cependant il est bon de signaler cette circonstance aux observations des astronomes futurs; car si la lune se refroidissait ou s'échauffait, le rapport entre la vitesse de son mouvement de rotation et de translation changerait, et il devrait en résulter

que par la suite elle nous montrerait successivement toutes les parties de sa surface, au lieu de nous tourner toujours la même face comme elle le fait à présent. Enfin je rappellerai les recherches sur l'échelle thermométrique des académiciens *del Cimento*, que j'ai eu l'honneur de présenter il y a quelque temps à l'Académie, par lesquelles j'espère avoir prouvé, que non-seulement la température moyenne du globe n'a pas varié depuis les temps historiques, mais que même des causes accidentelles de déboisement n'ont pas fait varier d'un seul degré, depuis deux siècles, la température moyenne de la Toscane.

La théorie physique du refroidissement d'une sphère ne fait point connaître quel est le rapport des pertes de chaleur qu'éprouvent deux points intérieurs situés sur le même rayon. Ici l'analyse nous révèle un fait remarquable : elle démontre que dans le cas des températures terrestres, si l'on suppose que ces températures ne diffèrent pas beaucoup de l'état final, les refroidissemens sont proportionnels aux quantités de chaleur. De manière qu'en supposant qu'un point de la surface dont la quantité de chaleur moyenne serait, par exemple, égale à dix, eût éprouvé une perte égale à un, c'est-à-dire d'un dixième, il faudrait que tous les points situés à l'intérieur dans la même verticale, eussent perdu le dixième de la chaleur libre qui leur est propre ; et comme pour des profondeurs un peu considérables, ce dixième de chaleur libre serait une quantité extrêmement grande, on voit *à priori* la raison de l'excessive lenteur du refroidissement de la surface, puisque ce refroidissement ne saurait être même très petit sans qu'une masse très grande intérieure n'en eût subi un comparativement

très grand. Or, en faisant abstraction de la durée de la période, on peut juger de la grande difficulté avec laquelle des couches, situées à la profondeur de plusieurs millions de mètres, doivent éprouver les énormes pertes de chaleur que je viens de signaler, en se rappelant que les variations annuelles de température deviennent tout-à-fait insensibles à la profondeur d'environ cinquante mètres, c'est-à-dire que la chaleur solaire emploie plus que six mois à pénétrer une couche qui a à peine cinquante mètres d'épaisseur.

Non seulement le théorème que j'ai énoncé rend raison de l'extrême lenteur du refroidissement de la surface terrestre, mais il fournit aussi un moyen assez délicat pour rechercher les variations des températures. A la surface de la terre, les changemens qui dépendent de la température propre du globe sont très lents, et mille causes accidentelles, dont on ne saurait se garantir d'aucune manière, peuvent en modifier les effets. D'ailleurs, la température de la surface terrestre est liée aux températures de l'espace et à celle du soleil, à la hauteur de l'atmosphère et à d'autres grands phénomènes naturels dont la constance est plutôt soupçonnée que démontrée ; tandis que les variations qui ont lieu dans l'intérieur du globe ne dépendent absolument que du refroidissement terrestre : en outre, ce refroidissement étant proportionnel aux quantités de chaleur de chaque point de la sphère, il sera d'autant plus considérable qu'on observera des couches plus échauffées, c'est-à-dire plus profondes. C'est donc au fond des mines abandonnées, et non soumises à des causes étrangères de refroidissement, qu'il faudrait établir des appareils fixes pour re-

connaître la marche du refroidissement terrestre ; car, encore une fois, quoique ce refroidissement soit extrêmement lent, il sera toujours plus considérable dans l'intérieur qu'à la surface, et c'est là où il est le plus grand qu'il faudra l'observer.

Dans l'équation de condition qui doit être satisfaite pour la surface de la terre, j'ai supposé, avec les géomètres qui m'ont précédé dans ce genre de recherches, que le refroidissement s'opérait d'après la différence de températures : mais les expériences de MM. Dulong et Petit ont prouvé qu'à de hautes températures la loi de Newton n'était plus suffisante, et on pourrait croire qu'en introduisant dans le calcul l'expression du refroidissement donnée par ces illustres physiciens, les résultats de l'analyse seraient différens. J'ai déjà examiné ailleurs cette question : dans le premier volume de mes *Mémoires de mathématique*, j'ai démontré que la loi de M. Dulong ne modifiait les résultats que lorsque la durée du phénomène n'était pas très grande, et qu'au bout d'un temps très long toute différence disparaissait. Je l'ai prouvé pour le cas de l'armille, et on le démontrerait également pour une sphère quelconque. Cependant on doit remarquer que peut-être pour de hautes températures, il faudrait changer la forme de l'équation différentielle en faisant varier la conducibilité et la chaleur spécifique des corps ; mais je n'ai pas considéré ici cette question, que je me propose de reprendre dans la suite.

Après avoir déduit de l'analyse les principales conséquences relatives à la chaleur intérieure du globe, j'ai été naturellement conduit au problème des températures de la surface terrestre. Les géomètres qui se sont occupés de

la théorie mathématique de la chaleur, n'ont considéré chaque corps que comme étant isolé dans l'espace. Mais il en est tout autrement dans la nature. Les corps réagissent les uns sur les autres, ils s'échauffent et se refroidissent mutuellement. C'est seulement d'après cette action réciproque qu'on peut déterminer les conditions calorifiques de la surface du globe. Ces conditions nous intéressent d'autant plus, qu'elles influent presque exclusivement, et sans le concours de la chaleur intérieure, sur la vie et le développement des corps organisés.

Pour traiter cette question, j'ai dû m'y préparer par des expériences multipliées sur la réflexion des rayons calorifiques, et après avoir emprunté à l'observation les données du problème, j'ai dû demander de nouveaux instrumens à l'analyse pour traiter les équations différentielles qu'on obtenait; équations d'une forme toute nouvelle, puisqu'elles contiennent la même variable sous la forme d'intégrale définie et dans l'équation différentielle. J'ai résolu complètement quelques-unes de ces équations, et j'ai démontré plusieurs théorèmes sur l'équilibre des températures des corps qui réagissent les uns sur les autres. Pour ne pas dépasser les bornes qui me sont prescrites, je n'énoncerai ici qu'un seul de ces théorèmes. Le voici : « Étant donnée une sphère creuse « dont tous les points de la surface intérieure sont « échauffés d'une manière quelconque, l'action calori- « fique de tous les points de cette surface sur un point « pris à volonté sur la même surface intérieure, est « constante. » Mais cette analyse, que j'ai appliquée à la température de l'espace, et par laquelle j'ai pu déterminer les causes qui rendent nulle l'action calorifique

de la lune à la surface terrestre, ne saurait trouver place ici : elle formera le sujet d'un travail particulier que je demanderai la permission de présenter prochainement à l'Académie.

En résumé, il résulte de mon analyse :

Primo; que dans l'intérieur du globe, la température des couches ne peut aller qu'en augmentant ou en diminuant avec la profondeur.

Secondement; que les observations directes, le calcul des éclipses et la théorie mathématique de la chaleur s'accordent pour démontrer que la température moyenne du globe n'a pas dû varier depuis les temps historiques.

En troisième lieu; que les observations futures de la lune pourront peut-être nous faire reconnaître, si cet astre est arrivé à un état d'équilibre calorifique, ou si sa température moyenne varie.

Enfin que, dans un temps donné, les refroidissemens pour chaque couche terrestre étant proportionnels aux quantités de chaleur, ces refroidissemens seront plus rapides dans les couches plus échauffées qui se trouvent à l'intérieur de la terre, et que c'est surtout à des profondeurs considérables qu'il faudra désormais établir des appareils thermométriques, pour étudier les variations futures de la température moyenne de la terre.

Examen *chimique d'une Substance minérale déposée par l'eau chaude de Coconuco, près Popayan ;*

Par M. Boussingault.

Le village indien de Coconuco se trouve sur la route qui conduit de Popayan au volcan de Puracé. C'est un des sites les plus pittoresques qu'il soit possible de rencontrer. Le terrain présente les accidens les plus bizarres ; les habitations voisines du village sont comme perchées sur les escarpemens des montagnes environnantes. La vue se porte à la fois sur la vallée brûlante du Cauca et sur les neiges du Puracé et du Huila. La belle cascade de la rivière du Vinaigre, une végétation vigoureuse, un climat comparable à un printemps éternel, font de Coconuco un séjour des plus agréables.

La source thermale est située à l'entrée même du village ; l'eau sort avec impétuosité de la roche trachytique qui constitue le sol de toute la contrée ; il se dégage en même temps une quantité de gaz acides hydrosulfurique et carbonique tellement grande, qu'il serait imprudent de séjourner trop long-temps près de la source. L'eau forme dès sa sortie un ruisseau assez considérable ; j'ai trouvé sa température de 72°,8 c.

L'eau de Coconuco quand elle est refroidie, ne possède plus de saveur hépathique. Par l'ébullition, elle dépose une petite quantité de carbonate de chaux dans lequel il est facile de constater la présence du carbonate

de manganèse ; alors elle ne renferme plus que des sels sodiques, elle est même très sensiblement alcaline, assez pour faire naître un précipité de carbonate dans le sulfate de zinc en dissolution.

Quand une eau minérale ne contient rien autre chose que des sels sodiques, la manière la plus expéditive d'en faire l'analyse, est de doser les acides et de calculer ensuite la composition des différens sels ; il convient toutefois comme moyen de contre-épreuve, de doser les sels en masse en évaporant une quantité notable d'eau minérale. Telle est la marche que j'ai suivie. L'eau de Coconuco contient d'après mon analyse :

Acides hydrosulfurique et carbonique	en grande quantité.
Sulfate de soude	0,00389
Chlorure de sodium	0,00275
Bi-carbonate de soude.......	0,00069
Carbonate de chaux.........	0,00010
Carbonate de magnésie, de manganèse, silice........	traces.

Malgré ses propriétés sulfureuses, l'eau de Coconuco n'est nullement en usage dans le pays, bien que dans la vallée du Cauca presque tous les habitans soient affectés de maladies de la peau. J'engageai un Indien qui m'avait accompagné à se baigner; sa réponse fut : qu'une fontaine aussi chaude, aussi fétide et surtout venant d'en bas ne pouvait avoir qu'une origine fort suspecte.

La roche d'où sort la source thermale est recouverte par une concrétion déposée par l'eau elle-même. Cette concrétion, qui est fort abondante, a une couleur d'un

blanc sale ; elle est légèrement translucide ; elle raye fortement la chaux carbonatée, mais elle est rayée par la chaux fluatée ; sa pesanteur spécifique est de 2,77. Cette substance se dissout dans les acides avec effervescence, mais beaucoup plus lentement que le carbonate de chaux ; sous ce rapport elle a de l'analogie avec la dolomie. Chauffée au feu du chalumeau elle devient noire et donne alors du chlore, quand elle est traitée par l'acide hydrochlorique. Ces deux derniers caractères sont des indices certains de la présence du manganèse.

3g,75 du minéral ont été dissous dans l'acide hydrochlorique ; il n'est pas resté de résidu appréciable. Dans la dissolution très peu acide, on a ajouté du sel ammoniac, puis le manganèse a été précipité par l'hydrosulfate d'ammoniaque. Le sulfure de manganèse recueilli autant que possible à l'abri du contact de l'air, a été lavé avec de l'eau renfermant quelques gouttes d'hydrosulfate, puis dissous dans l'acide hydrochlorique. Le métal a été précipité à l'état de carbonate qu'on a transformé en oxide mangano-manganique. Cet oxide a pesé 0g,49 ; ce nombre répond à 0,46 d'oxide manganeux qui, dans le minéral, doit constituer 0g,79 de carbonate manganeux.

La chaux a été obtenue à l'état de carbonate qui a pesé 2g,79. La dissolution dans laquelle on avait détruit l'excès d'hydrosulfate ajouté pour obtenir le manganèse, privée ensuite de la chaux par le carbonate d'ammoniaque, a été évaporée et le résidu calciné. Il est resté 0g,10 d'une matière blanche qui, traitée par l'eau, s'est réduite à 0g,07 ; c'était de la magnésie équivalant à 0,15 de carbonate. Les 0,03 de matière soluble ont été re-

connus pour du sulfate de soude. Il est tout naturel de trouver du sulfate de soude dans une concrétion formée par une eau chargée de ce sel.

J'ai cherché, mais sans succès, le fluate de chaux dans ce minéral.

D'après cette analyse, le dépôt de l'eau thermale de Coconuco contient :

Carbonate de chaux	0,742
Carbonate de manganèse.	0,210
Carbonate de magnésie..	0,040
Sulfate de soude........	0,008

En considérant seulement le carbonate de chaux et de manganèse, on aurait :

Carbonate de chaux......	0,77	4 at.
Carbonate de manganèse..	0,23	1

Mais il ne faut pas oublier que ces deux carbonates sont isomorphes.

Je laisse aux minéralogistes à décider si une combinaison chimique déposée par une eau minérale peut constituer une espèce dans le système minéralogique.

Bergman est, j'imagine, le premier qui ait signalé du manganèse dans une eau minérale. Il y a quelques années, M. Berzélius trouva une trace de carbonate manganeux dans un dépôt calcaire des bains de Carlsbad; mais je ne sache pas qu'on ait encore rencontré une eau thermale aussi riche en manganèse que celle de Coconuco. C'est cette circonstance qui m'a engagé à publier cette notice.

Sur *les Camphres artificiels des essences de Térébenthine et de Citron;*

Par J. Dumas.

(Présenté à l'Académie le 4 mars 1833.)

La relation que j'ai indiquée dans mes mémoires précédens, entre le radical que je suppose dans le camphre naturel et l'acide camphorique, et ceux qui servent de base aux camphres artificiels des essences de térébenthine et de citron, m'a conduit à un examen attentif de la composition de ces deux derniers corps.

Le camphre artificiel de la térébenthine a été l'objet de diverses analyses, dans lesquelles on n'a pas eu égard à la facile altération de ce produit. Celui que j'ai analysé, avait toujours été purifié, sans avoir recours à la sublimation, circonstance dans laquelle il se dégage de l'acide hydrochlorique. Il paraît que les analyses faites précédemment, et en particulier celle de M. Oppermann, ont eu lieu sur du camphre dépouillé d'une partie de son acide. Je me suis assuré que le carbonate de chaux, sur lequel on distille du camphre artificiel, le décompose presque aussi bien que la chaux vive, ce qui explique pourquoi M. Oppermann, qui s'est servi de craie pour purifier son camphre par sublimation, y a trouvé moins d'acide hydrochlorique que moi.

Dans une analyse de camphre artificiel, faite il y a déjà long-temps, sur un produit que j'avais purifié par des lavages à l'alcool, par la pression entre des papiers jo-

seph et par des cristallisations répétées dans l'alcool, j'avais obtenu les résultats suivans :

0,428 matière employée, 1,090 acide carbonique, et 0,387 eau.

1,000 du même camphre décomposés par la chaux incandescente, avaient donné 0,795 de chlorure d'argent fondu.

D'où l'on tirait, pour la composition de ce camphre :

Carbone.........	70,4
Hydrogène.......	10,0
Chlore..........	19,9
	100,3

L'analyse de M. Oppermann me fit revoir ces résultats avec attention, les différences quoique légères ne pouvant pas s'accorder avec les résultats que j'avais obtenus sur l'essence de térébenthine, soit par ce moyen soit par d'autres procédés.

J'ai soumis à de nouvelles analyses le camphre artificiel résultant d'une opération faite avec de l'essence de térébenthine bien rectifiée. Le produit obtenu, lavé avec de l'alcool, était très blanc ; je l'ai mis en presse entre des papiers joseph ; je l'ai lavé de nouveau, et après une nouvelle expression, je l'ai séché à l'air.

Du camphre artificiel déjà purifié de la même manière, l'a été encore par trois cristallisations successives dans l'alcool. Le dernier produit a été soumis dans un bain d'huile, à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'il fût fondu.

Une autre portion de camphre artificiel a été dissoute

dans l'alcool, et la liqueur chaude encore a été précipitée par l'eau. Le produit bien lavé sur un filtre, a été séché, puis fondu dans le bain d'huile.

J'ai répété cette dissolution dans l'alcool, la précipitation par l'eau et les lavages, sur une nouvelle portion de camphre artificiel; mais au lieu de fondre le camphre, je l'ai desséché dans le vide.

Enfin, sur du camphre préparé avec de nouvelle essence, je me suis servi d'un autre moyen de purification. Je l'ai dissous dans l'alcool et je l'ai fait bouillir avec de l'oxide d'argent, jusqu'à ce que la liqueur ne fut plus troublée par le nitrate d'argent. L'alcool camphré a été abandonné au refroidissement, et les cristaux recueillis ont été desséchés dans le vide.

Voici les résultats de l'analyse de ces divers produits :

I.	Matière	0,615 ;	acide carbonique	1,568 ;	eau	0,543
II.	*id.*	0,421	*id.*	1,066	*id.*	0,369
III.	*id.*	0,366	*id.*	0,936	*id.*	0,329
IV.	*id.*	0,353	*id.*	0,894	*id.*	0,320
V.	*id.*	0,425	*id.*	1,077	*id.*	0,377

D'où l'on tire pour la composition de ces divers produits les résultats suivans :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone	70,5	70,0	70,7	70,1	70,1
Hydrogène	9,8	9,7	9,9	10,0	9,8
Chlore	19,7	20,3	19,4	19,9	20,1
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Le chlore du n° 2, a été déterminé directement sur un

gramme de matière par la chaux. On a obtenu 20,5 de chlore, pour 100.

En admettant, comme je l'ai supposé, que le camphre artificiel de térébenthine, contient 10 vol. de carbone et 8 vol. d'hydrogène, unis à un volume d'acide hydrochlorique, on obtient des résultats tellement analogues à ceux qui précèdent, que cette concordance me paraît un fait incontestable. Voici les résultats calculés :

1 vol.	10 atomes	carbone	382,6	70,03
	8	hydrogène...	50,0	9,72
1 vol.	$\frac{1}{2}$	hydrogène...	3,1	
	$\frac{1}{2}$	chlore	110,6	20,25
			546,3	100,00

M. Oppermann a prouvé que le camphre artificiel décomposé par la chaux se transforme en chlorure de calcium et eau, son hydrogène carboné étant mis en liberté. Il a bien voulu répéter sous mes yeux cette expérience remarquable, qui réussit presque sans perte en la modifiant de la manière suivante :

Je mêle le camphre artificiel avec deux ou trois fois son poids de chaux vive, et je distille vivement le mélange dans un bain d'huile. Le produit obtenu mêlé de chaux est distillé de la même manière cinq ou six fois. On obtient enfin les trois quarts du poids du camphre employé en hydrogène carboné pur dont la composition a été fort bien donnée par M. Oppermann.

Cet hydrogène carboné est formé de

10 atomes	carbone....	382,6	88,44
8	hydrogène..	50,0	11,56
		432,6	100,00

Je rappelle ici les analyses que M. Oppermann a faites de ce produit. Il a trouvé :

Carbone..........	88,48
Hydrogène........	11,52
	100,00

Cet accord des résultats semblait tellement satisfaisant, qu'il pouvait paraître inutile d'y revenir. Toutefois je fus conduit à m'en occuper encore par une circonstance particulière : M. Oppermann nous apprend que l'essence sur laquelle il opérait lui fournissait à peine 30 pour 100 de camphre, tandis que nous trouvons facilement ici des essences capables de former au moins leur propre poids de camphre artificiel ; il est même très blanc et très beau dès la première cristallisation. M. Oppermann ayant préparé son hydrogène carboné dans mon laboratoire avec du camphre artificiel, qu'il avait obtenu à sa manière, je voulus de mon côté l'extraire du camphre artificiel qui était obtenu, comme nous en avons l'habitude, en saturant toute l'essence et la changeant complètement en camphre artificiel.

Je fus fort surpris de voir que ce dernier donnait un produit liquide. Je ne pus en retirer les dernières portions d'acide hydrochlorique qu'au moyen de plusieurs distillations sur la chaux, la baryte, et enfin sur un alliage récemment fait de potassium et d'antimoine.

Dans ce dernier cas, il y a dégagement d'hydrogène, comme on pouvait s'y attendre.

Au moyen de ces purifications, la matière se trouva n'être autre chose que de l'essence de térébenthine, bouillant à 156°, ayant une densité de vapeur égale à 4,83, et jouissant à la fois de la composition élémentaire et des propriétés les plus fondamentales de l'essence de térébenthine dont elle exhalait l'odeur.

Maintenant, si l'on admet, et j'y suis fort disposé, que les premières portions du camphre artificiel que l'on retire de l'essence de térébenthine peuvent fournir un produit solide à 10 ou 12° au-dessus de zéro ; il faut qu'il y ait là quelque produit accidentel utile à isoler. Je me serais occupé de cette étude avec intérêt, si M. Oppermann ne m'avait annoncé l'intention de s'y livrer. Ce soin lui revient de droit.

Camphre artificiel de citron.

Dans une ancienne analyse du camphre de citron que je n'avais pu d'abord obtenir qu'en petite quantité, et qui, par conséquent, n'était pas entièrement pur, j'avais obtenu de 0,400 matière, 0,815 acide carbonique, et 0,320 eau, c'est-à-dire :

Carbone...........	56,38
Hydrogène........	8,88
Chlore...........	34,74
	100,00

Cette composition se rapprochait beaucoup de la for-

mule $C^{10}\ H^{8} + H\ Ch$, c'est-à-dire que pour la même quantité d'acide hydrochlorique, il y aurait eu dans ce camphre, moitié moins de carbone et d'hydrogène que dans le précédent. Ce résultat joint à la ressemblance de composition que j'avais observée entre les essences de citron et de térébenthine me portèrent à énoncer le soupçon que ces deux corps pouvaient bien être isomériques. Je puis aujourd'hui le démontrer par des faits plus certains.

Je préparai de plus grandes quantités de camphre de citron que je purifiai en le faisant égoutter sur un filtre, l'exprimant ensuite et le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans de l'alcool.

Je fis avec une autre essence une nouvelle opération, mais le produit purifié déjà par des cristallisations répétées, fut tenu en fusion dans une dissolution de potasse bouillante, puis lavé et refondu à une douce chaleur.

Voici les résultats de l'analyse de ces deux produits :

I.	Matière	0,400 ;	acide carbonique	0,338 ;	eau	0,314
II.	*id.*	0,643	*id.*	1,350	*id.*	0,495

Ces résultats donnent :

	I.	II.
Carbone........	57,96	58,09
Hydrogène.....	8,71	8,54
Chlore.........	33,33	33,37
	100,00	100,00

D'après la formule déjà indiquée, on aurait :

1 vol.	5	atomes carbone....	191,3	57,97
	4	hydrogène..	25,0	8,51
1 vol.	$\frac{1}{2}$	hydrogène..	3,1	
	$\frac{1}{2}$	chlore.....	110,6	33,52
			330,0	100,00

Le camphre de citron est donc formé d'un volume d'acide hydrochlorique uni à un volume d'hydrogène carboné formé de 5 volumes de carbone pour 4 d'hydrogène. C'est, comme on voit, le même rapport que dans le précédent, mais avec une condensation moitié moindre; ce qui confirme ce que j'ai avancé sur la fréquence probable de ce genre d'isomérie.

L'essence de citron rectifiée se convertit entièrement en camphre artificiel, tout comme l'essence de térébenthine. En effet, si, lorsque l'essence bien saturée de gaz hydrochlorique a fourni une première cristallisation, on abandonne l'eau-mère à elle-même dans une capsule exposée à l'air; elle se prend bientôt en masse. En répétant cette opération sur les eaux-mères successives, tout se prend en cristaux. Il paraît que la difficulté de la cristallisation tient à l'excès d'acide hydrochlorique qui, en attirant l'humidité, se convertit en un liquide qui se sépare de la masse cristallisée.

En suivant cette marche, l'essence de citron donne plus que son poids de camphre.

La base de ce camphre peut s'extraire au moyen des alcalis, comme pour le précédent. J'ai distillé le camphre de citron sur de la chaux, d'abord à trois reprises, puis six fois sur de la baryte bien caustique, afin d'être

sûr que l'eau ne pouvait pas l'accompagner à la distillation.

Le produit est une huile limpide et sans couleur, possédant tous les caractères ainsi que l'odeur agréable de l'essence de citron. Son analyse m'a donné les nombres suivans :

Matière 0,396; acide carbonique 1,264; eau 0,411, c'est-à-dire :

Carbone........	88,32
Hydrogène......	11,77
	100,09

En admettant qu'elle renferme 5 atomes de carbone et 4 d'hydrogène, on aurait eu

5 at. carbone	191,3	88,44
4 at. hydrogène ..	25,0	11,56
	216,3	100,00

Il est donc certain que cette matière, qui fait la presque totalité de l'essence de citron, est isomérique avec celle qui forme de son côté la presque totalité de l'essence de térébenthine, avec cette différence que la condensation des élémens est double dans la dernière.

Il ne l'est pas moins que dans le camphre ordinaire, le camphre de térébenthine et celui de citron, abstraction faite de l'oxigène ou de l'acide hydrochlorique, il reste toujours un hydrogène carboné dans les mêmes rapports, c'est-à-dire $C^{10}\ H^{8}$.

Quand j'ai désigné cet hydrogène carboné sous le nom

de camphogène, je n'avais pas en vue celui de citron, qui devrait prendre un nom analogue, mais qui serait ici mal appliqué et sans motif.

Je propose de donner à cet hydrogène carboné des noms terminés en *éne*, pour éviter la confusion avec les alcalis végétaux ; chose nécessaire, car pendant long-temps au moins tout l'artifice de la nomenclature organique reposera sur des modifications dans les désinences.

En conséquence, j'appellerai *camphéne* la partie de l'essence de térébenthine qui se combine à l'acide hydrochlorique, et qui est probablement identique avec l'essence pure. Le camphre artificiel de térébenthine deviendra du *camphéne chlorhydraté*, car pour les sels organiques ou pour les corps organiques analogues aux sels, il serait utile d'adopter cette forme de langage, qui les distinguerait nettement des produits analogues de la chimie minérale.

Le corps que j'ai extrait du camphre de citron prendra le nom de *citréne*, et son camphre sera le *citréne chlorhydraté*. Ce corps me semble identique avec l'essence de citron rectifiée.

Si je propose ces modifications dans la nomenclature, ce n'est point par un vain désir d'innover, non plus que dans le but de m'approprier un rôle au-dessus de mes forces ; mais je suis frappé de la facilité avec laquelle le nom de l'*oxamide* et de ses analogues ont passé dans la langue des chimistes. C'est ce système de dénomination que je soumets à leur jugement. On sent assez combien il est fâcheux que la morphine, l'inuline, la caféine, la naphtaline, l'allantoïne, etc., substances qui n'ont entre elles pas plus d'analogie que le chlore et le sulfure

de plomb, soient pourtant désignées par des noms qui offrent à l'esprit l'idée d'une réunion dans la même famille.

SUR *l'Acide lactique* (1);

PAR MM. J. GAY-LUSSAC et J. PELOUZE.

Les principaux travaux publiés sur l'acide lactique, depuis la découverte que Schéele en a fait en 1780, sont dus à MM. Braconnot et Berzélius.

Sous le nom d'acide nancéique, M. Braconnot décrivit (2) un acide qu'il retira de l'eau de riz et du suc de betteraves fermenté; il le combina avec un grand nombre d'oxides, et les sels qu'il obtint ne lui ayant pas paru présenter les mêmes caractères que ceux que Schéele avait assignés aux lactates, il ne soupçonna pas entre l'acide lactique et l'acide nancéique une identité qui ne fut reconnue que plus tard.

Bouillon-Lagrange et L. Gmelin ayant avancé que l'acide lactique n'était autre chose que de l'acide acétique impur, Berzélius, qui s'était occupé long-temps avant du même sujet, le reprit de nouveau avec l'idée que l'acide lactique pouvait bien être un acide composé analogue à l'acide sulfovinique, dans lequel l'acide acétique serait combiné à une matière organique jouant le

---

(1) Si nous avons entrepris ce travail, ce n'est que parce que M. Gay-Lussac, qui depuis long-temps avait l'intention de s'occuper lui-même de l'acide lactique, nous a engagés à le faire en nous aidant de ses conseils.

(2) *Annales de Chimie*, t. 86.

même rôle que le gaz oléfiant dans les sulfovinates. Il fit plusieurs expériences dans cette hypothèse; mais n'ayant pu obtenir d'acétate d'ammoniaque en soumettant l'acide lactique à l'action simultanée de la chaleur et du gaz ammoniacal, il dut modifier sa première opinion, et, sans rien conclure de définitif sur la nature de l'acide lactique, M. Berzélius termine en ces termes l'article où il traite ce sujet dans le tome 7e de son ouvrage : « On peut admettre que les lactates ne sont pas encore « connus à l'état de pureté. Les chimistes qui désormais « s'occuperont de ce sujet, auront principalement à « examiner si ce qui a été désigné sous le nom d'acide « lactique, ne serait point un mélange de deux acides « ayant de la ressemblance l'un avec l'autre, mais don- « nant cependant des sels différens. »

Persuadés que l'une des difficultés les plus grandes que l'on éprouve à purifier certains corps d'origine organique tient le plus souvent à la faible quantité de matière sur laquelle on opère, notre premier soin, devant nous occuper de l'acide lactique, fut de chercher à nous procurer une quantité de cet acide assez grande pour pouvoir le soumettre à des purifications et à des analyses multipliées. Nous avons opéré sur plusieurs centaines de litres de jus de betteraves en procédant comme il suit :

On abandonne le jus de betteraves à lui-même dans une étuve dont la température est constamment maintenue entre 25 et 30°. Au bout de quelques jours, un mouvement tumultueux connu sous le nom de *fermentation visqueuse* se manifeste dans toute la masse; du gaz hydrogène mêlé de gaz hydrogène carboné se dégage en grande abondance. Quand le liquide a repris sa flui-

dité première et que la fermentation est terminée, ce qui arrive ordinairement au bout d'environ deux mois, on évapore jusqu'en consistance de sirop ; on remarque alors que toute la masse est traversée d'une multitude de cristaux de mannite qui, lavés avec de petites quantités d'eau froide et comprimés, sont de la plus grande pureté ; la masse contient en outre un sucre qui nous a présenté toutes les propriétés du sucre de raisin (1). On traite le produit de l'évaporation par l'alcool qui dissout l'acide lactique et laisse précipiter beaucoup de matières que nous n'avons pas examinées ; l'extrait alcoolique est repris par l'eau qui laisse un nouveau dépôt ; la liqueur est ensuite saturée par du carbonate de zinc, d'où résulte une précipitation encore plus abondante que les autres. Après concentration, le lactate de zinc cristallise ; on le recueille et on le fait chauffer avec de l'eau à laquelle on ajoute du charbon animal préalablement lavé à l'acide hydrochlorique ; on filtre bouillant, et le lactate de zinc se sépare en cristaux d'une blancheur parfaite ; on les lave encore avec de l'alcool bouillant dans lequel ils sont insolubles. En les traitant ensuite et successivement par la baryte et l'acide sulfurique, on en retire l'acide lactique, que l'on concentre dans le vide. En l'agitant enfin avec de l'éther sulfurique qui le dissout, on en sépare quelques traces de matière floconneuse.

---

(1) Dans la fermentation que subit le jus de betteraves, il paraît que le sucre de cannes se convertit d'abord en sucre de raisin, et celui-ci en mannite ; car les quantités de ce dernier produit sont toujours en proportion avec la durée de la fermentation, tellement que l'on finit par ne plus obtenir que de la mannite sans sucre de raisin.

Ainsi obtenu, l'acide est tout-à-fait incolore : s'il ne l'est pas, ce qui n'arrive que lorsqu'on a opéré sur les dernières cristallisations du lactate de zinc, on le convertit en lactate de chaux que l'on fait bouillir avec de l'eau et du charbon animal purifié. Le sel cristallisé que l'on obtient est traité ensuite par l'alcool bouillant qui le dissout, puis on le reprend par de l'eau et on le décompose par l'acide oxalique. Il est toujours blanc et pur dans ce dernier cas, comme il est facile de s'en assurer en le comparant à de l'acide lactique sublimé qu'on aurait directement hydraté.

Une grande quantité de lait abandonné long-temps à la fermentation, et traité de la même manière, nous a fourni un acide et des sels qui, d'après nos analyses et l'ensemble de leurs propriétés, ne diffèrent en rien du précédent et de ses composés.

M. Corriol a reconnu récemment qu'une infusion aqueuse de noix vomique, après avoir fermenté pendant quelques jours, laisse déposer du lactate de chaux qui n'a besoin que d'être traité successivement par l'eau et l'alcool pour acquérir une parfaite blancheur. Ce sel, dont M. Corriol nous a remis une grande quantité, constitue, d'après ses expériences, les 2 à 3 centièmes du poids de la noix vomique. Ce chimiste y a également trouvé du lactate de magnésie. Nous avons purifié ces deux sels avec la plus grande facilité, et ils nous ont fourni un acide en tout point identique avec l'acide lactique de la betterave, du riz et du lait.

Pur et concentré dans le vide jusqu'à ce qu'il n'y perde plus d'eau, l'acide lactique se présente à l'état d'un liquide tout-à-fait incolore, d'une consistance siru-

peuse, et dont la densité, à la température de 20°,5, est égale à 1,215. Il est inodore; sa saveur est excessivement acide et comparable sous ce rapport à celle des acides végétaux les plus puissans. Exposé au contact de l'air, il en attire l'humidité; l'eau et l'alcool le dissolvent dans toutes proportions; l'éther sulfurique le dissout aussi, mais en moindre quantité.

On le décompose et on le transforme en acide oxalique en le faisant bouillir avec de l'acide nitrique concentré.

Deux gouttes d'acide lactique versées dans une centaine de grammes de lait bouillant l'ont coagulé sur-le-champ; mais une beaucoup plus grande quantité de cet acide n'a point altéré le lait à froid.

Il jouit également, à faible dose, de la propriété de coaguler l'albumine.

Mis en contact avec le phosphate de chaux des os, il le dissout avec rapidité (1).

Bouilli avec une dissolution d'acétate de potasse, il en dégage de l'acide acétique.

Versé à froid dans une dissolution concentrée d'acétate de magnésie, il y produit au bout de quelques instans un précipité blanc et grenu de lactate de cette base, et la liqueur sent fortement le vinaigre. Ce caractère est important.

Il donne également un précipité de lactate de zinc lorsqu'on le verse dans une dissolution concentrée d'acétate de zinc. A son tour, le lactate d'argent est décom-

---

(1) M. Berzélius a émis l'opinion que le phosphate de chaux est tenu en dissolution dans le lait à la faveur de la présence de l'acide lactique; ce qui s'accorde avec l'expérience ci-dessus.

posé par l'acétate de potasse, et de l'acétate d'argent se dépose en abondance.

L'acide lactique ne produit pas de trouble dans les eaux de chaux, de baryte et de strontiane.

De tous les caractères que présente l'acide lactique, le plus remarquable, et qui seul suffirait pour le faire reconnaître, c'est le phénomène de sa sublimation.

Lorsqu'on le chauffe graduellement et avec précaution, l'acide, d'abord sirupeux, commence par acquérir une plus grande fluidité, se colore bientôt et donne, outre des gaz inflammables, du vinaigre et un résidu de charbon, une grande quantité de matière blanche, concrète, dont la saveur est acide et amère en même temps. Cette substance exprimée entre plusieurs doubles de papier joseph, débarrassée ainsi mécaniquement d'une matière odorante qui l'accompagne, est soluble en très forte proportion dans l'alcool bouillant d'où elle se précipite par le refroidissement sous forme de tables rhomboïdales d'une blancheur éclatante; ces cristaux sont dépourvus de toute espèce d'odeur; leur saveur est acide, mais incomparablement plus faible que celle de l'acide lactique liquide, ce qui tient sans doute à leur peu de solubilité. Ils entrent en fusion vers 107°, et le liquide provenant de leur fusion ne bout qu'à 250° en répandant des vapeurs blanches et irritantes; en y exposant un corps froid, elles s'y condensent sous forme de cristaux semblables à ceux qui les ont produites. Ces vapeurs sont inflammables et brûlent avec une flamme d'un bleu pur. Si l'opération est conduite avec soin, on ne remarque pas de résidu dans le vase où l'on a fait la sublimation des cristaux : tout l'acide passe sans altéra-

tion. En fondant et en se sublimant ainsi à plusieurs reprises, ces cristaux ne perdent pas la plus faible quantité d'eau.

La tendance à cristalliser de cet acide lactique sublimé est vraiment remarquable, surtout lorsqu'on opère par la voie sèche : ainsi, lorsqu'on le fond dans un tube de verre, avec quelque rapidité que l'on agite celui-ci pour troubler la cristallisation, on ne peut empêcher l'acide de se reproduire avec des formes parfaitement nettes.

En les mettant en contact avec l'eau, ces cristaux ne s'y dissolvaient que très lentement, et ce fut en vain que nous essayâmes de les obtenir de nouveau de leur dissolution en les concentrant dans le vide. Le liquide resta limpide et s'épaissit peu à peu jusqu'à présenter absolument l'aspect de l'acide lactique concentré obtenu par la voie humide.

Il paraissait déjà probable que la différence d'état de ces deux acides devrait être attribuée à de l'eau de combinaison, et pour nous en assurer, nous avons fait d'abord l'analyse comparative de l'acide liquide et de l'acide cristallisé, et nous avons obtenu les résultats suivans :

	Acide liquide.		Acide carbonique.	Eau.
I.	1,099	d'acide ont donné	1,633	0,705
II.	1,102		1,630	0,675

En centièmes :

		I.	II.
Carbone	=	41,00	40,89
Hydrogène	=	7,11	6,79
Oxigène	=	51,89	52,33
		100,00	100,00

En équivalens :

	Acide liquide.
6,138 éq. de carbone	$6\ C$.
6,330 éq. d'hydrogène	$6\ H$.
6,000 éq. d'oxigène	$6\ O$.

Acide sublimé.

		Acide carbonique.	Eau.
I.	0,772 d'acide ont donné	1,377	0,385
II.	0,768	1,380	0,384
III.	0,462	0,844	0,239

En centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone =	49,31	49,68	50,51
Hydrogène =	5,53	5,54	5,73
Oxigène =	45,16	44,78	43,76

En équivalens, on obtient sensiblement de ces nombres, pour l'acide sublimé :

	Acide cristallisé.
6 éq. de carbone	C^6.
4 éq. d'hydrogène	H^4.
4 éq. d'oxigène	O^4.

D'après ces analyses, les deux acides ne diffèrent l'un de l'autre que par deux équivalens d'eau qui se trouvent en plus dans l'acide liquide, ce que confirment d'ailleurs les expériences suivantes :

L'acide sublimé mis en contact avec de l'eau, s'y dissout d'abord en très faible proportion, mais en le soumettant à une ébullition prolongée, la liqueur prend

bientôt une consistance sirupeuse, et en même temps son acidité, qui d'abord était presque nulle, devient insupportable. Evaporée dans le vide, elle laisse un acide liquide en tout point semblable à celui retiré du lactate de chaux par l'acide oxalique. La même transformation a lieu, mais beaucoup plus lentement, en abandonnant l'acide sublimé à l'air libre.

Ces expériences nous donnent l'explication d'un autre fait que nous avions observé auparavant, qui consiste en ce que l'acide lactique retiré au moyen de l'acide oxalique de la combinaison de l'acide *lactique cristallisable* avec la chaux, reste toujours liquide et identique avec l'acide fourni par les lactates préparés avec l'acide *incristallisable.*

En combinant ces deux acides avec les mêmes bases, nous avons obtenu les mêmes sels de part et d'autre ; les formes de leur cristallisation, leur composition sont parfaitement semblables, comme on va le voir par les analyses comparatives que nous en avons faites.

On ne s'est pas contenté de préparer ces sels avec des acides retirés de la même substance; on s'est servi d'acide provenant de la noix vomique, du lait aigri, du jus de betteraves fermenté et des eaux sures des amidonniers. Nous avons d'abord déterminé la capacité de saturation.

0,755 de lactate de zinc,	séché à 120°, ont laissé		0,250 oxide de zinc.
1,253	cuivre,	*id.*	0,410 ox. de cuivre.
1,250	*id.*	*id.*	0,410
0,680	d'argent, séché à 80°,		0,368 argent métall.

D'où l'on tire, pour l'équivalent de l'acide lactique les nombres :

	1016,4
	1019,2
	1016,7
	1026,4
Moyenne....	1019,7

D'autre part, 1,072 de lactate de cuivre préparé avec l'acide lactique sublimé, ont laissé 0,250 d'oxide de cuivre, ce qui donne le nombre 1022,0 pour équivalent.

I. 0,807 de lactate de zinc, qui représente 0,540 d'acide lactique, ont fourni 0,872 d'acide carbonique et 0,310 d'eau.

II. 1,425 de lactate de zinc préparé avec l'acide sublimé et représentant 0,954 d'acide lactique, ont donné 1,570 d'acide carbonique et 0,544 d'eau.

III. 1,478 de lactate de cuivre sec, représentant 0,992 d'acide lactique, ont donné 1,615 d'acide carbonique et 0,559 d'eau.

IV. 0,987 de lactate de chaux sec, représentant 0,731 d'acide lactique, ont donné 1,070 d'acide carbonique et 0,420 d'eau.

D'où :

		I.	II.	III.	IV.
Carbone	=	44,64	45,50	45,05	44,59
Hydrogène	=	6,36	6,32	6,25	6,38
Oxigène	=	49,00	48,18	48,70	49,03

La formule $6\,C + 5\,H + 5\,O$ donne le nombre 1021 pour l'équivalent de l'acide, et qui s'éloigne peu du nombre 1019,7 que nous a fourni l'analyse ;

Et la composition théorique en centièmes serait :

Carbone	=	44,90
Hydrogène	=	6,11
Oxigène	=	48,99

Ces nombres sont aussi rapprochés qu'on peut le désirer de ceux de l'analyse, de sorte qu'on ne saurait douter que l'acide lactique, tel qu'il se trouve dans les sels desséchés, ne soit formé de 6 équivalens de carbone, 5 d'hydrogène et 5 d'oxigène, ou plutôt, de $C^6 H^4 O^4 + H O$.

D'après cela, l'acide lactique liquide perd un atome d'eau en se combinant aux bases, tandis que l'acide sublimé en prend un pour former ses sels. Il ne nous a pas été possible par la dessication de ramener un lactate à ne représenter qu'une combinaison de l'acide concret avec la base; ces sels retiennent obstinément un équivalent d'eau qu'on ne peut leur enlever avant de les décomposer. Le lactate de zinc, par exemple, qui résiste le mieux à l'action de la chaleur, chauffé jusqu'à 245°, n'a pas perdu plus d'eau qu'il n'en avait perdu à 120°; s'il en donne vers 250°, c'est qu'il commence à se décomposer et à noircir.

On n'a pas mieux réussi en le tenant long-temps dans le vide; les lactates n'y ont pas perdu plus d'eau que dans l'étuve à l'huile.

L'eau paraît donc nécessaire non pas à l'existence de l'acide lactique même (puisque celui qu'on obtient par sublimation est anhydre), mais elle est indispensable pour la formation des lactates. Il est remarquable que la sublimation fasse perdre à l'acide liquide un atome d'eau de plus que la saturation ne lui en enlève. Quoi

qu'il en soit, voici les compositions avec lesquelles il se présente :

Acide liquide	$= C^6 H^6 O^6$ ou $C^6 H^4 O^4 + 2(HO)$.
Acide dans les sels	$= C^6 H^5 O^5$ ou $C^6 H^4 O^4 + HO$.
Acide concret	$= C^6 H^4 O^4$.

Examen des lactates.

Lactate de chaux. C'est un sel blanc très soluble dans l'eau bouillante d'où il se dépose en grande partie par le refroidissement sous forme d'aiguilles blanches très courtes, partant d'un centre commun. Souvent la cristallisation est confuse et ressemble à celle du sucre de raisin. Il contient 29,5 centièmes d'eau de cristallisation, quantité correspondante à 6 atomes. L'alcool le dissout en assez grande proportion à chaud. Il éprouve successivement la fusion aqueuse et la fusion ignée, puis se décompose ensuite comme les autres sels organiques.

Le *lactate de cuivre* est un fort beau sel bleu, cristallisant avec la plus grande facilité en forme de prismes à quatre pans. Il est efflorescent et contient trois atomes d'eau de cristallisation. L'alcool ne le dissout pas. On peut le former en mettant de l'acide lactique en contact avec du protoxide de cuivre : il se forme du lactate de deutoxide, et du cuivre se précipite.

Le *lactate de zinc* est blanc, peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, se présentant sous la forme de prismes à quatre pans qui se terminent par des sommets tronqués obliquement. Il est insoluble dans l'alcool et contient 4 atomes d'eau de cristallisation.

Le *lactate de magnésie* se présente en petits cristaux blancs, très brillans au soleil, légèrement efflorescens, et qui exigent près de trente fois leur poids d'eau pour se dissoudre. On l'obtient facilement par double décomposition. Il renferme 4 atomes d'eau.

Le *lactate de manganèse* cristallise avec la même facilité que le lactate de cuivre. Ses cristaux, comme le dit M. Braconnot, sont des prismes tétraèdres dont deux des faces sont bien plus larges que les deux autres; ils sont terminés par des sommets dièdres ou biseaux obtus placés sur les faces adjacentes les plus étroites.

Il est blanc ou légèrement rosé, s'effleurit à l'air et retient 5 atomes d'eau de cristallisation.

L'acide lactique attaque vivement la limaille de fer; il y a dégagement d'hydrogène et formation de lactate de protoxide de fer qui se précipite sous forme d'aiguilles fines tétraédriques, peu solubles et de la plus grande blancheur. Ce sel, exposé au contact de l'air, s'y est conservé plus d'un mois sans changer de couleur et sans se sur-oxider; mais sa dissolution dans l'eau passe rapidement au *maximum*, comme celle des autres sels de fer protoxidés. Il contient 6 atomes d'eau de cristallisation ou 19,2 pour cent.

Le *lactate de peroxide de fer* est brun et déliquescent.

Le *lactate de cobalt* est rose, en grains cristallins, peu solubles dans l'eau. Il contient 3,5 atomes, et en les perdant la couleur fonce et devient fort belle.

Le *lactate de nickel* est plus soluble que le précédent et de couleur vert-pomme. Il cristallise, mais assez confusément pour qu'on ne puisse observer les formes qu'il affecte.

Le *lactate de chrôme* est incristallisable.

Le *lactate d'argent* cristallise en aiguilles très fines et très longues, d'une grande blancheur. Il est très soluble dans l'eau et facilement altérable par la lumière.

Le *lactate de peroxide de mercure* cristallise aussi, mais plus difficilement, à cause de son extrême solubilité.

Le *lactate d'alumine* cristallise, quoique avec difficulté. Il est très soluble dans l'eau.

Nous en dirons autant de ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque.

Les *lactates de plomb* et *de baryte* ressemblent à des gommes; mais quoique incristallisables, ils ne sont pas déliquescens.

Résumant ce qui a été dit sur l'acide lactique, on voit clairement que l'état dans lequel nous l'avons obtenu est un état de pureté parfait; que, soit qu'il contienne deux atomes d'eau, comme lorsqu'il est liquide, soit qu'il n'en contienne pas, comme lorsqu'il a été préparé par sublimation, il donne des sels toujours identiques les uns aux autres, parfaitement définis, et dont quelques uns affectent des formes de cristallisation bien déterminées, de sorte que tous ces caractères réunis ne permettent pas de douter de son existence comme acide unique et défini.

Si Schéele, Braconnot et Berzélius en le soumettant à la distillation n'ont pas remarqué la production d'un acide volatil cristallisable, c'est qu'ils ont opéré sur un corps impur que la chaleur décomposait et détruisait en totalité. En effet, que l'on distille l'acide lactique préparé comme ces chimistes l'indiquent, ou un acide d'a-

bord pur auquel on ajoute une petite quantité de matière organique, de l'albumine par exemple, on n'obtiendra pas de produit solide, mais tout sera décomposé; et plusieurs fois il nous est arrivé de soumettre à la distillation de grandes quantités d'acide provenant de lactate de chaux impur, sans jamais obtenir la plus faible trace d'acide concret, tandis que quand l'acide est pur, soit qu'il provienne du lait, ou de toute autre source que nous avons indiquée, il fournit toujours à la distillation de l'acide cristallisé (1).

Lettre *de* M. Berzélius *à* M. Liebig, *sur la Composition de l'Acide citrique et quelques-unes de ses Combinaisons.*

Stockholm, novembre 1832.

C'est tout récemment que j'ai pu faire la nouvelle analyse de l'acide citrique que vous m'aviez engagé à entreprendre. Il en est résulté quelques faits très singuliers dont je veux vous rendre compte. L'inexactitude qu'on avait soupçonnée dans la détermination de l'hydrogène de cet acide ne s'est point confirmée, et j'ai

---

(1) M. Liebig, à qui nous avons fait part des résultats de notre travail, nous écrit qu'antérieurement il a fait avec M. Mitscherlich quelques analyses sur les lactates, qui n'ont point été publiées. Les nombres qu'il a trouvés en analysant le lactate de zinc, dont il a déduit la composition de ce sel et de son acide, s'accordent exactement avec ceux que nous avons obtenus. Nous ne pouvions passer sous silence ce rapprochement si heureux pour nous.

trouvé, en brûlant de nouveau du citrate de plomb, les mêmes résultats que précédemment, savoir : que l'acide est formé d'un nombre égal de chacun de ses élémens ; mais il m'a été tout-à-fait impossible, dans mes nouvelles expériences, d'obtenir une combinaison d'oxide de plomb et d'acide citrique correspondante à la combinaison admise $4\,C + 4\,H + 4\,O$, et même je n'ai pu obtenir deux fois ce sel de plomb avec la même composition. C'est ce qui m'a engagé à rechercher la cause de cette variation ; j'ai acquis par là la preuve que l'acide citrique possède une grande tendance à former des sels tant acides que basiques, et que si, dans la précipitation d'un citrate insoluble de plomb on n'apporte pas le plus grand soin à ce qu'il ne reste pas d'acide en excès dans la liqueur, on obtient un mélange de sel neutre et d'un sel acide correspondant à cet excès d'acide. Il arrive encore que le sel de plomb se change en un sel basique par l'action de l'eau qui sert à le laver ; la liqueur filtrée possède une réaction acide et précipite par l'acétate de plomb. J'ai fait des analyses du sel à diverses époques du lavage, et j'ai vu que la quantité de base y allait toujours en augmentant. C'est ainsi que je m'explique comment j'avais pu obtenir pour 100 parties d'acide depuis 117 jusqu'à 228 d'oxide de plomb. J'ai approché le plus de la combinaison neutre en versant une dissolution alcoolique d'acide citrique dans une dissolution d'acétate de plomb, de manière à ne pas décomposer entièrement le dernier, et en lavant le précipité avec de l'alcool. J'ai recherché ensuite les limites de ces combinaisons. J'ai fait dissoudre à cet effet du citrate de plomb dans de l'acide nitrique très étendu jusqu'à saturation

complète et en tenant le liquide en ébullition. L'eau-mère que j'ai fait bouillir de nouveau avec une plus grande quantité de citrate, en a dissous une nouvelle quantité, et j'ai pu ainsi changer en un sel acide toute la masse de citrate de plomb. J'en ai fait l'analyse en déterminant l'oxide par la combustion du sel, et l'eau, en faisant digérer une quantité pesée de sel avec de l'oxide de plomb et de l'eau. Ce sel est composé de telle manière que l'oxide de plomb a pris une fois et demie autant d'acide qu'il s'en trouve dans le sel neutre. La formule $\dot{P}b^2 \overline{C}^3 + 2 \underline{\dot{H}}$ est l'expression de sa composition. Afin de connaître les combinaisons basiques, j'ai fait digérer en vases clos et avec de l'ammoniaque caustique très faible du citrate de plomb qui n'avait point encore été desséché. La combinaison insoluble qui resta était telle que son acide contenait 3 fois autant d'oxigène que la base, ce qui correspond à la formule $4 \dot{P}b + 3 \overline{C}$. Enfin j'ai fait digérer du citrate de plomb humide avec une dissolution d'acétate de plomb basique en excès. Le citrate basique qui s'est formé contenait dans son acide deux fois autant d'oxigène que la base; il est représenté par $\dot{P}b^2 \overline{C}$.

J'ai analysé les sels de baryte et de chaux. Il faut des précautions particulières pour obtenir des précipités qui ne soient pas mélangés. Les sels neutres sont $\dot{B}a \overline{C} + 2 \underline{\dot{H}}$ et $\dot{C}a \overline{C} + \underline{\dot{H}}$. Tous deux abandonnent de l'eau à 100°. Ils donnent deux sels acides. L'un d'eux paraît être un bi-citrate, mais je n'en ai point fait le sujet de recherches particulières. Il se dissout très facilement dans l'eau et se dessèche en prenant l'apparence d'une

gomme ; le sel de chaux finit par devenir cristallin, mais celui de baryte au contraire reste parfaitement transparent. Le sel acide a une composition toute particulière : l'oxigène de l'acide y est à celui de la base dans le rapport de 5 à 1, et il renferme de plus un atome d'eau. Cette composition est assez extraordinaire. Je me suis donné beaucoup de peine pour savoir si elle n'était que le résultat d'un mélange fortuit, ou si elle était constante. J'ai déterminé l'eau que le sel renferme et qui est d'une très grande importance pour connaître cette composition, soit en l'éliminant au moyen de l'oxide de plomb, soit en brûlant le sel avec de l'oxide de cuivre. Je ne vois point de formule qui convienne mieux que celle-ci $\dot{B}a\ C^5\ H^5 + \underline{\dot{H}}$; on pourrait cependant l'exprimer par $2\ \dot{B}a\ \overline{C} + Ba^2\ \overline{C}^3 + 4\ \underline{H}$.

Le citrate de soude a donné les résultats les plus singuliers, et il était facile de les reproduire toujours constans sans précautions particulières. Le sel cristallisé et sous forme pulvérulente, tenu pendant quelque temps sur de l'acide sulfurique concentré pour lui faire perdre son eau hygrométrique, puis exposé à une température de 100°, a perdu 17 $\frac{1}{2}$ pour cent d'eau de cristallisation. Cette perte n'a pas augmenté en poussant la chaleur jusqu'à 110°. Cette eau de cristallisation représente 2 $\frac{1}{3}$ atomes, si on la calcule d'après la soude qui se trouve dans le sel. Le reste, 82,5, est composé exactement suivant la formule $\dot{N}a\ \overline{C} + \underline{\dot{H}}$.

Pour éloigner cette eau, j'ai imaginé un appareil dans lequel je pouvais soumettre le sel comme je voulais à

une température plus élevée. Le sel a pu supporter une chaleur de 200° sans se brunir ou donner des vapeurs empyreumatiques. Le sel qui a été séché à 110° y perd 12,3 pour cent de son poids. Or, d'après la formule, il ne contient que 9,114 pour cent, il a donc fourni $\frac{1}{3}$ d'atome d'eau de plus qu'il n'en contenait. Dans cet état, si on le dissout dans l'eau, il ne lui communique ni odeur ni couleur; et évaporé de nouveau à 100°, on lui retrouve le poids de 100. Je fis la même expérience sur le sel de baryte qui, à la température de 100°, perd toute l'eau qu'il contient. La perte de poids, lorsqu'on l'a chauffé à 150°, et mieux à 190°, a été correspondante à $\frac{1}{3}$ d'atome d'eau, et le sel l'a repris à l'eau comme le sel précédent. Je ne saurais expliquer ce qui se passe dans cette circonstance. Le résidu ne peut être une combinaison simple parce que l'hydrogène et l'oxigène qui s'y trouvent, comparés à celui de la soude, donnent des fractions d'atomes. Il faut qu'il se produise au moins deux composés, lesquels, par l'addition d'eau, se convertissent de nouveau en un citrate en décomposant l'eau et fixant ses élémens. Il y a peut-être quelque chose d'analogue dans l'acide tartrique isomérique de Braconnot. On n'a pas démontré en effet qu'il fût isomérique avec l'acide tartrique, mais bien qu'il pouvait se changer en acide tartrique lorsqu'on le mettait en contact avec de l'eau. Ce $\frac{3}{1}$ d'atome d'eau de cristallisation que nous a donné le sel de soude est aussi une singulière anomalie.

Gmelin a dit dans la dernière édition de son ouvrage que l'acide citrique cristallisé ne perdait point d'eau à 100° : j'ai fait aussi quelques recherches à ce sujet. Si l'on obtient par refroidissement des cristaux d'une dis-

solution aqueuse d'acide citrique saturée à 100°, ces cristaux, comme l'a dit Gmelin, ne perdent pas d'eau à 100°, et lorsqu'on les soumet à une température un peu plus élevée, ils se fondent en un liquide limpide; leur poids ne diminue point, et après le refroidissement ils se trouvent changés en une masse dure parfaitement transparente. D'après mon analyse, ces cristaux seraient une combinaison inconnue jusqu'ici $\underline{\dot{H}}\,\overline{C}$, c'est-à-dire que l'oxigène de l'eau serait à celui de l'acide dans le rapport de 1 à 4. En abandonnant l'eau-mère à une évaporation spontanée, il s'en sépare les beaux cristaux ordinaires dans lesquels l'oxigène de l'eau est le tiers de celui de l'acide, et qui s'effleurissent en perdant la moitié de leur eau.

Il n'est guère possible de tirer de ces recherches un résultat bien satisfaisant sur la composition de l'acide citrique. Si l'on considere qu'il se compose d'un égal nombre d'atomes de chaque élément, on voit qu'il est possible que dans ses divers degrés de combinaison, son atome soit composé de manière à résulter de 3, 4, 5 ou 6 de chacun d'eux. Ce qui semble annoncer évidemment quelque chose de semblable, c'est que la combinaison $\underline{\dot{H}} + C^4 H^4 O^4$ retient, lorsqu'on la fond, un tiers d'eau de plus que celle que représente la formule $\underline{\dot{H}} + C^6 H^6 O^6$: cela doit tenir à une circonstance particulière, et je n'en vois pas d'autre. Ce sujet est de grand intérêt; mais il me semble que les anomalies qu'on y a trouvées exigent de plus grands progrès de la chimie organique pour les mettre en harmonie avec nos connaissances.

Lettre *de* M. Liebig *à* M. Berzélius, *sur quelques Combinaisons de l'Acide citrique.*

Permettez-moi de vous soumettre quelques idées qui m'ont été suggérées par un attentif examen des résultats de vos recherches sur les sels de l'acide citrique ; elles pourront peut-être concilier les contradictions apparentes que présentent le sel de baryte et celui de soude.

On n'a point encore bien éclairci au moyen des relations ordinaires la présence de l'eau dans l'acide citrique : je puis cependant dire à présent que je me suis convaincu par des expériences particulières de l'exactitude des nombres que vous avez trouvés.

D'après les expériences que Jules Gay-Lussac a entreprises dans mon laboratoire, le citrate de cuivre, d'après la composition qu'on admet ordinairement pour l'acide citrique, est représenté par $\dot{Cu}^4 \overline{C}^3 + \underline{\dot{H}}^4$ et celui de chaux par $\dot{Ca}^4 \overline{C}^3 + \underline{\dot{H}}^2$. Le citrate de cuivre a été préparé en mêlant de l'acide citrique à de l'acétate de cuivre ; il ne se produit point d'abord de précipité ; il faut chauffer jusqu'à une température voisine de l'ébullition, et même jusqu'à l'ébullition, et l'entretenir pendant quelque temps : alors il se forme un précipité vert et grenu dont la composition est celle qu'on vient d'énoncer. La chaleur du bain-marie le fait passer au bleu de ciel et lui fait perdre la moitié de son eau de cristallisation. Ces sels correspondent à votre sel de

plomb $4\,Pb + 3\,C$. J. Gay-Lussac a reconnu de plus que le citrate d'argent est un sel constant auquel on trouve dans tous les cas la même composition, et que son poids atomique aussi bien que la composition de l'acide anhydre que renferme ce sel, sont exactement donnés par les nombres que vous avez fait connaître.

Ce qu'il y a d'extraordinaire dans la composition des sels de plomb et de cuivre, aussi bien que dans les autres composés de cet acide, disparaît en grande partie en remplaçant dans l'acide citrique la formule $H^4\,C^4\,O^4$ par $C^6\,H^6\,O^6$, ou par $C^3\,H^3\,O^3$ qui est plus simple. Laquelle des deux est la plus exacte, c'est ce qu'on ne saurait décider avec certitude; mais je pense que la quantité d'eau de cristallisation doit faire plus pencher vers la seconde que vers la première. Les formules qu'on pourrait donner à ces sels, aussi bien qu'à l'acide citrique résultant de ces dernières formules, seraient les suivantes :

Composition des citrates.

	D'après $C^3\,H^3\,O^3$	d'après $C^6\,H^6\,O^6$	d'après $C^4\,H^4\,O^4$.
Acide cristallisé	$\bar{C} + \underline{\dot{H}}$	$\bar{C} + 2\,\underline{\dot{H}}$	$3\,\bar{C} + 4\,\underline{\dot{H}}$.
Acide sec	$\bar{C} + 1/2\,\underline{\dot{H}}$	$\bar{C} + \underline{\dot{H}}$	$3\,C + 2\,\underline{\dot{H}}$.
Acide cristallisé d'une dissolution chaude	$\bar{C}^2 + 1\,1/2\,\underline{\dot{H}}$	$\bar{C} + 1\,1/2\,\underline{\dot{H}}$	$3\,\bar{C} + 3\,\dot{H}$.
G.-L. Sel de cuivre	$\bar{C} + \dot{Cu}$	$\bar{C} + 2\,\dot{Cu}$	$3\,C + 4\,\dot{C}$.
G.-L. Sel de chaux	$C + \dot{Ca}$	$\bar{C} + 2\,\dot{Ca}$	$5\,C + 4\,\dot{Ca}$.
B. (1) Sel de plomb	$C + \dot{Pb}$	$\bar{C} + 2\,\dot{Pb}$	$3\,C + 2\,\dot{Pb}$.
B. (2) Sel de plomb	$2\,\bar{C} + \dot{Pb}$	$\bar{C} + \dot{Pb}$.	$3\,\bar{C} + 4\,\dot{Pb}$.
B. (1) Sel de baryte	$4\,\bar{C} + 2\,\dot{Ba}$	$2\,C + 3\,\dot{Ba}$	$\bar{C} + \dot{Ba}$.
B. (2) Sel de baryte	$(4\,C + 3\,\dot{Ba}) + 3\,(2\,\bar{C} + 3\,\dot{Ba})$	$(2\,\bar{C} + 3\,\dot{Ba}) + 3\,(\bar{C} + 3\,\dot{Ba})$	$2\,(\bar{C} + \dot{Ba}) + (3\,\bar{C} + 2\,\dot{Ba})$
B. Sel de chaux	$4\,\bar{C} + 3\,\dot{Ca}$	$2\,C + 3\,\dot{Ca}$	$\bar{C} + \dot{C}$.

Sel d'argent	$4\bar{C} + 3\dot{Ag}$	$2\bar{C} + 3\dot{Ag}$	$\bar{C} + \dot{Ag}$
B. Sel de soude	$4\bar{C} + 3\dot{N} + 11\underline{\dot{H}}$	$2C + 3\dot{Na} + 11\underline{\dot{H}}$	$\bar{C} + \dot{Na} + \underline{\dot{H}}$.
Ou bien	$4\bar{C} + 3\dot{N} + 12\underline{\dot{H}}$	$2\bar{C} + 3\dot{N} + 12\underline{\dot{H}}$.	

Je regarde les deux dernières formules du sel de soude comme les plus importantes, car elles font voir clairement ce qui se passe dans ces composés. Je n'aurais point balancé à chercher une conviction au moyen de l'expérience, mais la différence de vos résultats et ceux qu'indique la théorie est si faible, qu'elle appartient aux erreurs inséparables des opérations.

En effet, si ce sel contient 11 atomes d'eau, il doit donner en tout 25,75 pour 100 d'eau. Vous en avez obtenu, à 100°, 17,5 pour cent, et en chauffant davantage le résidu de sel 82,5, en a rendu de plus 10,14 pour cent, ce qui ferait au total 27,64. Cela suppose d'avance que le sel privé de son eau hygroscopique au moyen de l'acide sulfurique concentré a retenu encore 0,89 pour cent d'eau. En admettant au contraire 12 atomes d'eau, 100 parties de sel devraient perdre 28,51 d'eau, ce qui supposerait que pendant qu'il était exposé à la dessication sur l'acide sulfurique, le sel aurait perdu 0,87 pour cent d'eau de cristallisation, outre son eau hygroscopique.

Lettre *de* M. Berzélius *à* M. Liebig, *sur la Composition des Citrates.*

Vos calculs sur le mode de composition des divers citrates sont en effet très intéressans, bien qu'ils ne pa-

raissent pas lever les difficultés. Je veux vous exposer quels sont mes doutes à cet égard.

C'est dans les composés où un atome d'un acide est uni à un atome d'une base (contenant un atome d'oxigène) que l'on rencontre d'ordinaire le plus haut degré de neutralité possible entre cet acide et cette base. Cela ne peut avoir lieu que dans le cas de la formule $\dot{N}\ C^4\ H^4\ O^4$, et point du tout avec celle $\dot{N}\ C^6\ H^6\ O^6$; ce serait dans le fait une exception bizarre que d'avoir un sel alcalin avec excès de base, tel que $\overline{C}^2\ \dot{N}^3$ d'après la formule $C^6\ H^6\ O^6$, ou bien un sel acide $C^4\ \dot{N}^3$ d'après la formule de l'acide $C^3\ H^3\ O^3$, lequel serait tout aussi parfaitement neutre que le citrate de soude cristallisé. Bien que la formule $\dot{Na}^3\ \overline{C}^2 + 11\ \underline{\dot{H}}$ ou bien $\dot{Na}\ \overline{C}^4 + 12\ \underline{\dot{H}}$ puisse être regardée comme l'explication de l'exception à la règle ordinaire ; je ne trouve cependant pas qu'elle s'accorde avec le résultat de l'expérience aussi exactement qu'il serait possible, car 0,83 d'excès ou de défaut dans une détermination d'eau en centièmes, est à mon avis une erreur impossible ; et ce qui est frappant dans le citrate de soude, c'est la facilité avec laquelle on obtient constamment des résultats concordans.

Il me semble que vous n'avez pas considéré le cas où l'on a $\underline{\dot{H}}\ C^4\ H^4\ O^4$; ce composé ne perd point d'eau ni à 100° ni à la température nécessaire à sa fusion. C'est là un argument de la plus grande importance.

Je suis donc d'avis qu'il vaut mieux attendre que plus

d'expérience vienne nous éclairer ; il est bien possible que l'explication de ces faits se présente bientôt d'elle-même et sans qu'on la cherche.

Un examen attentif de ces diverses manières de voir mettra chacun dans le cas de se faire une opinion ; nous livrons ces discussions sans plus de commentaires, et nous pensons qu'une étude comparative des citrates et des malates, qui sont isomériques avec eux, devrait jeter du jour sur ce qui se passe dans ces remarquables composés.

Dans tous les cas, les expériences de Berzélius montrent une grande mobilité dans les élémens de l'acide citrique, une facilité de division, pour ne pas dire d'interversion, qui est jusqu'ici sans exemple.

Préparation *et Composition de l'Acide malique ;*

Par J. Liebig.

On ne peut pas toujours préparer de l'acide malique pur avec le jus des fruits du sorbier par les procédés qu'on connaît. Ordinairement on précipite le jus de ces fruits par une dissolution d'acétate de plomb, et l'on regarde comme suffisant de faire cristalliser le malate de plomb qui s'est précipité avant d'en séparer l'acide malique par l'acide sulfurique ou l'hydrogène sulfuré.

Mais ce jus contient encore de l'acide citrique et de l'acide tartrique dont les combinaisons avec le plomb ne sont pas insolubles dans l'eau, et qui, même après une seconde cristallisation, rendent impure celle du malate de plomb. La cristallisation du sel de plomb est en elle-même une opération très désagréable. On sait que sa solubilité est très faible ; il s'agglutine en se fondant dans l'eau chaude, et perd ainsi presque toute solubilité, de sorte qu'on se voit obligé de le retirer très souvent de la liqueur et de le pulvériser de nouveau.

La méthode de Braconnot fournit cet acide à l'état de pureté, mais il faut opérer sur de très grandes quantités de fruits du sorbier, parce que l'on perd la plus grande partie du malate de chaux qui s'est précipité dans les eaux-mères mucilagineuses et colorées en noir. Voici une méthode qui m'a paru plus avantageuse. On fait bouillir et filtrer le jus des fruits du sorbier, on y ajoute du carbonate de chaux ou bien un autre carbonate d'un alcali, de manière à laisser une réaction acide assez forte. En approchant de la neutralité, la liqueur prend une couleur à peu près noire ; on voit alors qu'il faut cesser d'ajouter de l'alcali. On verse du nitrate de plomb dans le liquide à peu près neutre, tant qu'il y a précipité, et on le laisse quelque temps reposer dans un lieu modérément échauffé.

Dans cet intervalle, le précipité perd son état floconneux et caséiforme ; il se réunit en aiguilles d'un blanc jaunâtre, groupées concentriquement ; on peut les séparer facilement de l'eau-mère et les priver de l'excès d'acétate de plomb qu'elles peuvent retenir en les arrosant

d'eau fraîche et continuant le lavage autant qu'il est nécessaire.

Au lieu de saturer en partie le jus des fruits du sorbier et de le précipiter par le nitrate de plomb, on peut le précipiter directement par le nitrate de plomb; on remarque, dans le dernier cas, que les groupes cristallins isolés en lesquels, au bout de quelque temps, s'est changé le précipité, sont entourés d'une matière mucilagineuse et floconneuse, et renferment la matière colorante du jus en combinaison avec le plomb. Il faut séparer par des lavages cette matière mucilagineuse du dépôt cristallin; cette opération est très facile, car ce dernier, à cause de sa plus grande densité, se précipite au fond aussitôt après l'addition de l'eau.

Le malate de plomb cristallin et impur qu'on obtient dans les deux cas, est soumis à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, dans une capsule de porcelaine jusqu'à ce qu'il perde son état grenu. A la masse, qui forme une pâte homogène et qui contient du sulfate de plomb, de l'acide sulfurique libre, de l'acide malique, de la matière colorante, de l'albumine et des acides étrangers, on ajoute une dissolution de sulfure de baryum en petites portions. On cesse aussitôt qu'en filtrant pour essai une partie du liquide et qu'en y versant de l'acide sulfurique, on obtient un précipité qui annonce la présence de la baryte.

La plus grande partie du sulfate de plomb, qu'on n'avait pas à dessein séparé de la liqueur, se trouve alors changé en sulfure de plomb, et celui-ci prend la place du charbon avec lequel on chercherait autrement en

vain à décolorer la liqueur. Celle-ci, claire, acide et à peine colorée, est séparée du dépôt par filtration, saturée avec du sulfure de baryum, puis par du carbonate de baryte et portée à l'ébullition. Dans la neutralisation avec la baryte, il se forme toujours un précipité grenu très abondant, qui est du citrate ou du tartrate de baryte.

Après en avoir séparé la liqueur surnageante, on obtient de l'acide malique pur, si on sépare avec soin la baryte au moyen de l'acide sulfurique faible. Lorsqu'il y a peu de baryte, on peut l'éliminer facilement; si la liqueur a été évaporée jusqu'à avoir une certaine consistance, et qu'on ait enlevé l'acide malique au moyen de l'alcool, la petite quantité de sel de baryte qui y est mélangée reste indissoute. On réussit aussi sans avoir recours à l'alcool en précipitant avec l'acide sulfurique, parce que l'acide malique ne trouble point les sels de baryte, et n'est point précipité par l'acide sulfurique. Pour se procurer de l'acide malique pur, on met à profit la facilité extrême avec laquelle cristallise le malate acide d'ammoniaque.

A cet effet, on décompose par l'ébullition dans l'acide sulfurique faible le malate de plomb cristallin dont il a été question plus haut; un excès d'acide sulfurique est plus utile que nuisible.

On sépare au moyen du filtre la liqueur acide du sulfate de plomb et on la divise en deux parties égales. On neutralise l'une d'elles complètement avec du carbonate d'ammoniaque pur; on y ajoute alors la seconde moitié et l'on évapore le tout pour le faire cristalliser. Bien que la liqueur ait une couleur rouge assez intense, on en

obtient néanmoins des cristaux assez purs, que l'on peut rendre parfaitement incolores par plusieurs nouvelles cristallisations. Le malate acide d'ammoniaque pur fournit l'acide malique pur. Il faut pour cela dissoudre le sel dans l'eau, le précipiter par l'acétate de plomb, puis décomposer avec l'acide sulfurique ou l'acide hydrosulfurique le malate de plomb, qui est d'un blanc éclatant après qu'on l'a bien lavé.

On n'a point été jusqu'ici d'accord sur la composition de l'acide malique relativement à la quantité d'hydrogène qu'il contient; c'est pour ce motif que j'ai repris mes anciennes expériences. La perfection qu'on a apportée dans les procédés de l'analyse organique, si elle n'a pas donné le moyen d'éviter absolument toute erreur, a du moins extrêmement resserré les limites de celles qu'on pourrait commettre. Pouvant opérer sur de grandes quantités de matière et employer cette petite pompe à air dont j'ai donné la description, j'ai travaillé avec beaucoup plus de sécurité que précédemment.

Pour déterminer l'hydrogène, j'ai employé le malate d'argent de préférence, parce qu'on peut l'obtenir très pur avec facilité. Avant la combustion, on l'a constamment tenu exposé à une température de 100 à 140°.

2,529 de malate d'arg. ont donné	0,262 d'eau.
1,701	0,178 d'eau et 0,853 acide carbonique.
0,735	0,083
4,965	0,423

Donc 100 parties d'acide anhydre contiennent 3,56

d'hydrogène ; 0,500 gr. de malate de zinc sec contiennent 0,088 d'eau.

D'après la dernière analyse, 100 parties de l'acide combiné à l'oxide de zinc contiennent 3,49 d'hydrogène.

La moyenne des deux serait 3,51 pour cent d'hydrogène.

D'après la seconde analyse du sel d'argent, 1,701 de sel ont donné 0,853 d'acide carbonique ; ce qui donne pour 100 parties d'acide anhydre :

41,47 carbone,
3,51 hydrogène,
55,02 oxigène.

Ces rapports correspondent exactement à la formule $C^4 H^4 O^4$, ou, ce qui revient au même, l'acide malique a la même composition que l'acide citrique ; en un mot, il lui est *isomérique* (1). En chauffant un malate avec de l'acide sulfurique, on obtient de l'oxide de carbone et de l'acide acétique, produits que l'on peut déduire facilement de la formule, et que fournit aussi l'acide citrique dans les mêmes circonstances.

Je m'étais occupé précédemment de l'analyse de l'acide

---

(1) J'ai connu quelqu'un qui était arrivé il y a long-temps à la même conclusion, lorsque l'isomérie était encore au nombre des choses impossibles; aussi fut-il alors obligé d'accorder plus de confiance à de mauvaises qu'à de bonnes analyses. M. Trommsdorf, mon honorable ami, n'a sans doute pas oublié ce fait.

J. L.

citrique, et le citrate d'argent m'avait donné exactement les mêmes résultats que Berzélius avait trouvés en analysant l'acide anhydre; mais une analyse postérieure d'un citrate de plomb long-temps lavé, me donna beaucoup moins d'hydrogène que la théorie n'en indiquait. Ayant fait part à M. Berzélius de cette observation, ce fut pour lui le sujet de nouvelles recherches, et l'on trouve dans son ouvrage la cause de ces différences développée avec la profondeur d'examen et l'exactitude qui lui sont propres.

Dans l'été de 1832, j'engageai M. Jules Gay-Lussac à s'occuper de l'analyse de l'acide citrique et de ses sels, mais malgré tout le soin qu'il y apporta, il ne put mettre en harmonie les écarts singuliers qu'il rencontra dans ses sels, ce que les expériences de Berzélius ont clairement expliqué. Le seul sel qui se montrait constant dans sa composition était celui d'argent. Je rapporterai son analyse pour augmenter encore les points de coïncidence entre les acides citrique et malique, et parce que d'ailleurs elle ne se trouve pas au nombre de celles qu'a données M. Berzélius.

1,000 gr. de citrate d'argent ont donné	0,614 de métal.
0,810	0,510

En prenant la moyenne, 100 de sel donnent 62,15 d'argent, et le poids atomique de l'acide est exprimé par 722, nombre qui s'accorde avec celui que M. Berzélius a trouvé. D'après cela, 100 p. de sel d'argent contiennent 33,47 pour cent d'acide citrique.

1,000 gr. de citrate d'argent a donné par la combustion 0,512 gr. d'acide carbonique et 0,108 gr. d'eau.

Ou pour 100 parties d'acide citrique :

42,05 de carbone,
3,57 d'hydrogène,
54,38 d'oxigène.

Malates.

Malate d'argent. Avec du nitrate d'argent fondu et du malate acide d'ammoniaque, on obtient un précipité grenu et d'un blanc éclatant qui devient jaune par une forte dessication. Chauffé après avoir été desséché, il fond et se décompose en se boursoufflant un peu et répandant une odeur empyreumatique; il reste de l'argent métallique parfaitement blanc qui recouvre le creuset de porcelaine d'une couche très adhérente. Le citrate d'argent, dans les mêmes circonstances, se comporte tout différemment : il ne faut le chauffer qu'avec la plus grande précaution. A une certaine température, il se fait une espèce de détonation et tout le creuset se trouve rempli de flocons légers et spongieux d'argent métallique : en donnant plus de chaleur, ils s'affaissent en se fondant.

1 gr. de malate d'argent a donné 0,620 de métal. Par conséquent le poids atomique de l'acide serait 728, et 100 parties contiendraient :

66,53 d'oxide d'argent,
33,47 d'acide.

Le malate d'argent, aussi bien que le citrate, se dissout facilement dans l'eau bouillante, et par le refroidissement de la dissolution, on obtient de petits cristaux, la liqueur se noircit, et il se précipite de l'argent métallique. La dissolution du citrate d'argent placée dans les mêmes circonstances donne des groupes d'aiguilles concentriques de couleur blanche ou d'un blanc jaunâtre.

Malate de zinc. 1,192 gr. de malate de zinc anhydre ont donné 0,440 d'oxide de zinc. On en déduirait le poids atomique 733, et la composition suivante en centièmes :

37,75 oxide de zinc,
62,25 acide malique.

Le sel cristallisé contient 3 atomes d'eau dont on peut le débarrasser entièrement entre 100 et 120°.

Malate de magnésie.

0,611	de ce sel desséché ont donné	0,144 de magnésie.
0,888		0,212
0,812		0,186
2,311		0,542

Ainsi 100 p. de sel desséché renferment :

23,45 de magnésie,
76,55 d'acide.

Calculé d'après ces nombres, le poids atomique de l'acide est, comme on voit, plus grand que 730, ce serait 841,4.

Le malate de magnésie cristallisé s'effleurit facilement à l'air; ses cristaux, d'abord transparens, deviennent peu à peu opaques et blancs. Desséchées de 100 à 150°, 100 parties du sel ont fourni de 29,5 à 30 pour 100 d'eau; mais le sel sec contient encore en sus le quart de cette eau qu'on ne pourrait en séparer, même en le tenant dans une dissolution bouillante de chlorure de calcium concentrée. Une combustion de 0,403 de sel sec, dans laquelle on a obtenu 0,132 d'eau, nous fait voir que ce sel de magnésie retient encore un atome d'eau, ou bien que le malate sec de magnésie contient de l'acide malique hydraté. La formule de ce sel cristallisé est représentée par $\overline{M}\,\dot{H} + \dot{Mg} + 4\,\dot{H}$.

Malate de baryte. Ce sel est celui qui fournit les plus remarquables résultats. Il est très difficile de saturer d'acide malique le carbonate de cette base, de manière à ce que la liqueur ne rougisse plus le papier de tournesol. En évaporant la dissolution, il s'en sépare des croûtes blanches sans apparence de cristallisation; elles sont absolument insolubles dans l'eau froide comme dans l'eau bouillante, mais s'y dissolvent rapidement en y ajoutant un peu d'acide, et la liqueur n'est point ensuite précipitée par l'ammoniaque. D'après ces réactions, on devrait regarder ce sel comme basique, mais c'est du malate de baryte anhydre, et sa composition est identique avec celle du sel d'argent.

3,703	de malate de baryte ont donné		3,861	de sulfate de baryte.	
2,971	*id.*	*id.*	2,554	*id.*	

Calculant le poids atomique de l'acide d'après ces nombres, on trouve 737,3, et, d'après ces analyses, 100 p. de sel renferment :

56,441 de baryte,
43,559 d'acide.

En évaporant davantage la dissolution qui a une forte réaction acide après que le sel neutre s'est déposé, il se forme des croûtes d'un sel à réaction acide et très soluble. Je n'ai point remarqué que la baryte formât avec l'acide malique un sel basique, comme on le croit communément, du moins de l'eau de baryte qu'on verse en excès dans du malate acide d'ammoniaque, ne produit point de précipité.

FIN DU TOME CINQUANTE-DEUXIÈME.

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. maxim.	minim.	État du ciel à midi.	Vents à midi.
1	737,83	+10,2	100	736,56	+11,2	92	734,33	+14,0	64	730,68	+10,0	100	+14,0	+ 8,7	Pluie abondante.	S. S. O.
2	735,14	+11,5	89	736,42	+10,5	96	737,73	+12,6	84	739.20	+ 7,5	100	+12,6	+ 7,5	Pluie continuelle.	S. O.
3	746,70	+ 9,4	95	749,13	+12,0	76	749 94	+13,7	75	751,00	+ 9,2	94	+13,7	+ 8,7	Nuageux.	O. N. O.
4	748,50	+10,5	90	748,57	+12,5	90	747,15	+14,4	81	748,88	+10,5	93	+14,4	+ 6.5	Pluie.	S.
5	755,40	+10,5	78	756,25	+14,4	59	756.80	+12,2	54	759,00	+ 8,2	62	+14,4	+ 6,7	Nuageux.	O.
6	759,23	+10,8	76	758,70	+15,3	70	757,36	+14,0	69	755.73	+ 9,0	93	+15,3	+ 3,5	Nuageux.	S. S. O.
7	752,38	+10,5	89	751,90	+11,9	82	751,07	+10,7	85	751,65	+ 8,7	94	+11,9	+ 5,5	Pluie fine, brouillard.	S.
8	755,92	+ 9,3	98	754,25	+13,0	71	754.20	+14,8	50	757,50	+ 8,5	82	+14,8	+ 6,8	Nuageux.	N.
9	760,63	+ 7,2	94	760,25	+11,0	83	759,34	+14,2	52	759,20	+10,2	76	+14,2	+ 4,7	Nuageux.	O.
10	757,27	+12,8	85	756,00	+14,8	70	754,46	+15,1	63	752,00	+10,3	86	+15,1	+ 9,3	Pluie fine.	O.
11	748,40	+ 9,5	87	746,94	+12,7	61	745,57	+12,7	50	745,85	+ 9,5	87	+12,7	+ 7,7	Nuageux.	O.
12	743,70	+11,3	80	743,18	+12,3	74	743,05	+12,3	70	744,40	+ 7,0	75	+12,3	+ 5,5	Nuageux.	O. S. O.
13	749,06	+ 8,0	82	748,86	+10,5	72	749,56	+10,6	63	750,00	+ 5,2	76	+10,6	+ 4,5	Très-nuageux.	N. N. O
14	743,76	+ 6,0	91	744,03	+ 8,5	80	744,13	+ 7,0	78	748,24	+ 4,3	91	+ 8,5	+ 4,3	Gresil par momens.	O.
15	749,20	+ 7,4	88	746,90	+11,0	80	743,74	+ 8,7	76	739,40	+ 5,0	100	+11,0	+ 2.5	Pluie, brouillard.	S. O.
16	738,34	+ 4,8	92	738,72	+ 8,5	86	741,30	+ 5,8	90	744,60	+ 3,8	100	+ 8,5	+ 2,8	Pluie fine.	N. O.
17	746,10	+ 5,1	92	746.47	+ 6,7	89	746,63	+ 8,0	77	747,35	+ 3.0	100	+ 8,0	+ 2,7	Couvert, brouillard.	O.
18	749.47	+ 7,4	82	749,67	+10,4	72	750,06	+ 9,9	79	755,25	+ 5,8	82	+10.4	+ 0,5	Très nuageux.	O.
19	758,48	+11.0	79	758,88	+13,0	57	759,30	+13.5	53	761,32	+ 7,0	78	+13,5	+ 1,5	Très-nuageux.	O.
20	762,27	+13,8	72	762,04	+14,5	59	761,55	+15,1	54	761,55	+ 8.4	67	+15,1	+ 3,8	Très nuageux.	O.
21	761,53	+14,1	71	761,12	+16,5	59	760,94	+14,1	65	760,88	+10,0	80	+16,5	+ 5,0	Nuageux.	N.
22	762,10	+12,0	70	761,67	+13,8	41	761,28	+14,0	41	761,35	+10.0	67	+14,0	+ 5,3	Nuages clairs.	N. E.
23	761,67	+13,7	65	761,28	+14,1	61	760,58	+15,4	55	760,82	+10,6	70	+15,4	+ 5,0	Nuageux.	N. E.
24	759.12	+16,9	75	757,32	+17,3	64	755,10	+18,3	56	755,76	+ 9,3	89	+19,5	+ 5,8	Nuageux.	S.
25	759,06	+13,5	63	759,44	+15,2	49	759,64	+15,0	46	761,84	+ 9,6	69	+15,2	+ 8,5	Nuageux.	N.
26	763,90	+ 9,8	77	763,34	+13,0	67	762,88	+13,4	65	763,00	+ 8.8	72	+13,4	+ 6,5	Couvert.	N. O.
27	761,54	+13,7	77	760,40	+19,0	68	759,02	+18,2	65	758,02	+12,5	92	+19,0	+ 7,2	Nuageux.	O. S. O.
28	755,90	+12,3	98	752,62	+16,0	75	752,15	+15,8	53	751,87	+ 8,0	78	+16,0	+ 8,0	Couvert.	O.
29	748,14	+14,0	72	747,23	+12,0	78	746,33	+11,9	72	746,80	+ 6,7	86	+14,0	+ 6,5	Nuageux.	S. O.
30	748,88	+12,8	76	749,15	+13,5	66	749.04	+14,3	65	750,55	+ 7,5	79	+14,3	+ 3,3	Très-nuageux.	N. O.
1	750,70	+10,3	89	750,80	+13,7	79	750,24	+13,6	68	750,48	+ 9,2	88	+14,0	+ 6,8	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	748,88	+ 8.4	85	748,57	+10 8	74	748,49	+10.4	68	749,60	+ 5,9	86	+11,1	+ 3,6	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 7,135
3	757.98	+13,3	74	757,36	+15,0	63	756,70	+15,0	58	757,09	+ 9,3	78	+15,7	+ 6,1	Moyennes du 21 au 30	Terrasse, 6,460
	752,52	+10,7	83	752,24	+12,8	72	751,81	+13,0	65	752,39	+ 8,1	84	+13,6	+ 5,5	Moyennes du mois.	+ 9,6.

TABLE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE DU CINQUANTE-DEUXIÈME VOLUME.

